

(3)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05190376 A

(43) Date of publication of application: 30.07.93

(51) Int. Cl.  
H01G 4/12  
C04B 35/00  
C04B 35/49  
H01B 3/12

(21) Application number: 04182647  
(22) Date of filing: 09.07.92  
(30) Priority: 19.07.91 JP 03179130

(71) Applicant: TOSHIBA CORP  
(72) Inventor: KANAI HIDEYUKI  
YAMASHITA YOHACHI  
FURUKAWA OSAMU  
MATSUNAGA KIYOSHI

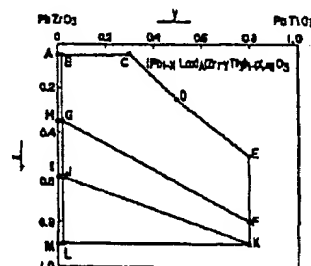
(54) CERAMIC CAPACITOR

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide high dielectric constant, excellent thermal characteristics, low baking temperature and excellent breakdown strength by inserting dielectric ceramic composite which has a composition expressed by a specified equation and whose average grain size after baking is below a specified value between electrodes.

CONSTITUTION: A dielectric ceramic composite which has a composition expressed by an equation and whose average grain size after baking is below  $3\mu\text{m}$  is inserted at least between a pair of electrodes. However, the mole ratio (m) of  $x=0.05-0.90$ ,  $y=0-0.8$  and  $A/[1-(x/4)]$  in an equation are  $0.85 \leq m < 1.00$ . For example in the composition figure to the right, the composite on the line connecting each point of ACDEKM and inside the lines are used as a dielectric body. In addition, since baking is difficult due to evaporation of PbO on the line  $y=0$  of the figure, the composition inside the lines connecting each point of BCDEKL ( $y=0.02$  at point B, L) is preferable.



$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)_2(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_{7-2x-2y}$

Best Available Copy

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-190376

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	4 1 5	7135-5E		
C 0 4 B 35/00		J 8924-4G		
35/49		Z 7310-4G		
H 0 1 B 3/12	3 1 9	9059-5G		

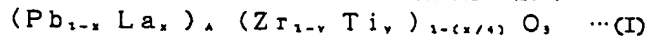
審査請求 未請求 請求項の数3(全 28 頁)

(21)出願番号	特願平4-182647	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成4年(1992)7月9日	(72)発明者	金井 秀之 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社 東芝柳町工場内
(31)優先権主張番号	特願平3-179130	(72)発明者	山下 洋八 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社 東芝柳町工場内
(32)優先日	平3(1991)7月19日	(72)発明者	古川 修 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社 東芝柳町工場内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 セラミックコンデンサ

(57)【要約】

【目的】本発明は、誘電率が高く、その温度変化が広い温度範囲に亘って小さく、かつ焼成温度が低く絶縁耐圧\*



(但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim0.8$ 、 $A/(1-(x/4))$ のモル比(m)は $0.85\leq m\leq 1.00$ である)にて表わされる組成を有し、焼成後の

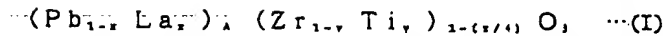
\*特性に優れたセラミックコンデンサを提供するものである。

【構成】一般式

平均粒径が $3\mu m$ 以下である誘電体磁器組成物を少なくとも一対の電極間に介在させて配置したことを特徴としている。

【特許請求の範囲】

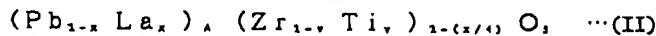
\* \* 【請求項1】 一般式



(但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim0.8$ 、 $A/[1-(x/4)]$ のモル比(m)は $0.85\leq m\leq 1.00$ である)にて表わされる組成を有し、かつ焼成後の平均粒径が $3\mu m$ 以下である誘電体磁器組成物を少\*

※なくとも一対の電極間に介在させて配置したことを特徴とするセラミックコンデンサ。

【請求項2】 一般式



(但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim0.8$ 、 $A/[1-(x/4)]$ のモル比(m)は $0.85\leq m< 1.00$ である)にて表わされる組成の誘電体磁器組成★10

★物を少なくとも一対の電極間に介在させて配置したことを特徴とするセラミックコンデンサ。

【請求項3】 一般式



(但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim0.8$ 、 $A/[1-(x/4)]$ のモル比(m)は $0.85\leq m\leq 1.00$ である)にて表わされる組成物100モル%にCuOに換算して4モル%以下のCuまたはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して2モル%以下のBiを添加含有した誘電体磁器組成物を少なくとも一対の電極間に介在させて配置したことを特徴とするセラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、温度特性の優れたセラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高誘電率の誘電体磁器組成物を電極間に介在させたコンデンサは広く知られており、前記コンデンサに好適な誘電体材料が数多く開発されている。かかる誘電体材料に対して要求される電気的特性としては、大きな誘電率、小さい誘電率温度係数、低誘電損失、低誘電率バイアス電界依存性、低絶縁抵抗等が挙げられる。また、前記コンデンサを電子回路に用いる場合、特に広範囲な温度領域にわたって安定な温度特性(T、C、C)を要求される場合があり、例えばEIA J(日本電子機械工業会)規格のB規格では $-25^{\circ}C\sim 85^{\circ}C$ の温度領域における容量の変化率が $\pm 10\%$ 以内、C規格では $\pm 20\%$ 以内、EIA(米国電子工業会)規格のX7R規格では $-55^{\circ}C\sim 125^{\circ}C$ の温度領域における容量の変化率が $\pm 15\%$ 以内、さらにX7S規格では同じ温度領域における容量の変化率が $\pm 22\%$ 以内、X7T規格では $-33\%\sim +22\%$ と規定されている。

【0003】さらに、積層タイプの素子と考えた場合、電極と誘電体層とは一体的に焼成されるため、電極材料として誘電体材料の焼成温度でも安定なものをを用いる必要がある。従って、誘電体材料の焼成温度が高いと、融点の高い白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の高価な材料を用いなければならない。このため、Ag等の安価な電極材料を使用できるように、例えば $1150^{\circ}C$ 以下程度の低温での焼成が可能な誘電体材料が要求される。

【0004】従来から知られている高誘電率の誘電体磁器組成物としては、チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)

をベースとして、これに錫酸塩、ジルコン酸塩、チタン酸塩等を固溶したものがある。しかしながら、BaTiO<sub>3</sub>系の誘電体材料は焼成温度が $1300\sim 1400^{\circ}C$ 程度と高温であるため、電極材料として必然的にPt、Pd等の前記温度に耐える高価な材料を用いなければならず、コスト高の原因となる。また、前記誘電体材料は誘電率のDCバイアス依存性が大きいいため、定格電圧を印加した場合には誘電率の大幅な低下を生じる。さらに、得られた誘電体磁器組成物は粒径が約 $5\mu m$ と大きいため、これを積層セラミックコンデンサ(MLCと略す)に用いた場合、誘電体層を薄くできず、MLCを小形化できないなどの問題がある。

【0005】上述したBaTiO<sub>3</sub>系誘電体材料の問題点を解決するために、各種の組成物の研究がなされている。例えば、鉄・ニオブ酸鉛を主体としたもの(特開昭57-57204号)、マグネシウム・ニオブ酸鉛を主体としたもの(特開昭55-51759号)、マグネシウム・タングステン酸鉛を主体としたもの(特開昭55-144609号)、マグネシウム・鉄・タングステン酸鉛を主体としたもの(特開昭58-217462号)等が知られている。

【0006】しかしながら、誘電率が高く、その温度変化が例えば $-55^{\circ}C\sim 125^{\circ}C$ のような広い温度範囲にわたって小さく、かつ絶縁耐圧が高いというような電気的諸特性に優れ、しかも低温焼成が可能であるという高誘電率の誘電体磁器組成物は得られていないのが現状である。また、かかる誘電体磁器組成物においても粒径は約 $5\mu m$ と大きいため、前記MLCに適用した場合、小型化することが困難となる。

【0007】一方、誘電率の温度特性の異なる組成物を混合して良好な温度特性を得ようとする研究もなされている。例えば、特開昭59-203759号には鉛複合ペロブスカイト材料(以後リラクサーと称す)の混合が開示されている。しかしながら、かかる誘電体材料はT、C、Cが大きく、温度特性は十分ではない。

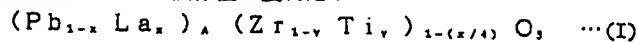
【0008】また、上述したような電気的特性が良好で、しかも極めて優れた温度特性を有する誘電体材料としては、リラクサーの仮焼粉体と、BaTiO<sub>3</sub>系材料の仮焼粉体との混合物を焼成することにより得られる高

誘電率の誘電体磁器組成物がある。例えば、特開昭61-250904号には $Pb(Zr_{1-x}Nb_x)O_3$ 、系材料の仮焼粉体と $BaTiO_3$ 、系材料の仮焼粉体との混合物を焼成することにより、極めて良好な温度特性を有する誘電体磁器組成物を得る技術が開示されている。

【0009】しかしながら、前記リラクサーと $BaTiO_3$ 、系材料の複合体においては、 $BaTiO_3$ の誘電率の直流バイアス依存性、誘電損失( $\tan \delta$ )の交流バイアス依存性が大きい、コンデンサ、特にMLCの誘電体層を薄くした場合、誘電率の低下を招く。しかも、1層当たりに加わる交流電圧が増加するため誘電損失は大幅に増加し、EIAJのB規格、EIAのX7R規格である $\tan \delta \leq 2.5\%$  (ただし測定電圧である1Vrmsで評価した場合)を満たすことができなくなる。このように $BaTiO_3$ 、系材料の誘電率および誘電損失のバイアス依存性の大きさは、MLCの小型化、つまり誘電体層の薄層化によって大きな障害となっている。

【0010】また、 $BaTiO_3$ 、系材料では時間と共に誘電率の低下する割合(エージングレート)が大きい、この材料を用いて作製したコンデンサを長期間使用した場合、所望の容量が得られなくなるという問題もある。更に、リラクサーでは絶縁耐圧が $BaTiO_3$ 、系材料に比較して小さいという問題があり、リラクサーを用いて作製した前記コンデンサの場合MLCの小型化、つまり誘電体層の薄層化が非常に困難であった。

【0011】なお、特開昭57-62521号にはX7R特性を満たし、誘電率の直流バイアス依存性に優れた\*



【0015】(但し、 $x=0.05 \sim 0.90$ 、 $y=0 \sim 0.8$ 、 $A/[1-(x/4)]$ のモル比(m)は $0.85 \leq m \leq 1.00$ である)にて表わされる組成を有し、かつ焼成後の平均粒径が $3 \mu m$ 以下のものである。前記一般式(I)で表される誘電体磁器組成物の組成範囲を規定した理由について説明する。

【0016】(a)前記PbとLaの比を規定したxにおいて、前記xを0.05未満にすると誘電率の温度係数が大きくなり、実用的でない。一方、前記xが0.90を越えると誘電率が著しく低下する。

【0017】(b)前記ZrとTiの比を規定したyにおいて、前記yが0.80を越えると誘電率が小さくなる。なお、前記yは焼結性を考慮して $y \geq 0.02$ であることが好ましい。前記x、yの好ましい態様としては、図1に示すように、

- A ( $x=0.05$ ,  $y=0.0$ )
- B ( $x=0.05$ ,  $y=0.02$ )
- C ( $x=0.05$ ,  $y=0.30$ )
- D ( $x=0.25$ ,  $y=0.50$ )
- E ( $x=0.50$ ,  $y=0.80$ )
- F ( $x=0.80$ ,  $y=0.80$ )

\* PLZT磁器コンデンサの開示があるが、焼成温度が $1250^\circ C$ 以上と高く、粒径が大きいという問題点があった。このため、この誘電体材料を用いてMLCを作製した場合、内部電極として $Ag/Pd=70/30$  (wt %比)の安価な電極材料を用いることができず、Pdを多く含有する $Ag/Pd$ の電極材料を使用するため製造コストが増加するという問題があった。また、粒径が約 $5 \mu m$ と大きい、機械的強度が低いこと、誘電体層を薄くできないなどの問題も存在する。さらに、一般に、粒径が大きい誘電体磁器組成物は絶縁耐圧が小さいという問題も存在した。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述したように誘電率が高く、その温度変化が広い範囲に亘って小さく、しかも絶縁耐圧が大きくかつ低温焼成が可能であるセラミックコンデンサはこれまでに得られなかった。

【0013】本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、高誘電率で温度特性が優れ、かつ焼成温度が低く耐圧特性に優れたセラミックコンデンサを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるセラミックコンデンサは、以下に説明する誘電体磁器組成物(1)～(3)を少なくとも一対の電極間に介在させて配置したことを特徴とするものである。

誘電体磁器組成物(1)

この誘電体磁器組成物は、一般式

G ( $x=0.35$ ,  $y=0.02$ )

H ( $x=0.35$ ,  $y=0.0$ )

I ( $x=0.60$ ,  $y=0.0$ )

J ( $x=0.60$ ,  $y=0.02$ )

K ( $x=0.90$ ,  $y=0.80$ )

L ( $x=0.90$ ,  $y=0.02$ )

M ( $x=0.90$ ,  $y=0.0$ )

で示される点のうち、ACDEKMの各点を結ぶ線上および線内の組成物を誘電体として用いた場合が挙げられる。

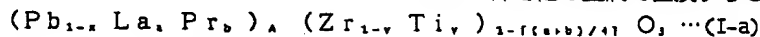
【0018】さらに、本発明に係わる誘電体磁器組成物において、図1の $y=0$ の線上はPbOの蒸発により焼結が難しいため、BCDEKLの各点を結ぶ線の内側の組成とすることが好ましい。

【0019】図1のACDEを結ぶ線の外側、つまりLa量(x)が少ない領域では、誘電率の温度特性が低下し、圧電性が大きくなるという問題がある。また、線EKの外側、つまりTi量が多い領域では、誘電率の低下、誘電損失の交流バイアス依存性の悪化、容量抵抗積の低下の傾向がある。

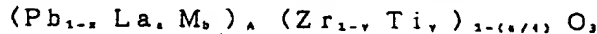
【0020】また、図1のFGHを結ぶ線の外側、つま

りLa量(x)が多い領域では誘電率が低下する傾向がある。しかしながら、FGHIJKで示される各点を結ぶ線上および線内の組成を誘電体磁器組成物を用いた場合は、誘電率は若干低下するが、絶縁耐圧、誘電損失をさらに向上させることができる。前述したように、y=0の線上はPbOの蒸発により焼結が難しいため、FGJKで示される各点を結ぶ線上および線内の組成物が好ましい。

【0021】さらに、図1のIJKLMで示される各点を結ぶ線上および線内の誘電体磁器組成物を用いた場合は、絶縁耐圧をさらに高くでき、また誘電率の温度係数および誘電損失を非常に小さくできるため温度補償用コンデンサ材料として好適である。前述したようにy=0の線上はPbOの蒸発により焼結が難しいため、JKLで示される各点を結ぶ線上および線内の組成物が好ましい。



【0024】但し、x=0.05~0.90、y=0~0.8、x=a+b、b≤0.8x、A/[1-(a※+b)/4]]のモル比(m)は0.85≤m≤1.00を示す。



b)

【0025】但し、x=0.05~0.90、y=0~0.8、x=a+b、b≤0.8x、A/[1-(a/★Ba, Sr, Caから選ばれる少なくとも一種を示す。

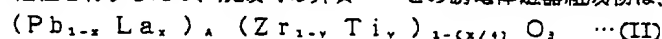


…(I-c)

【0026】但し、x=0.05~0.90、y=0~0.8、x=a+b+c、b+c≤0.8x、A/[1-(a+c)/4]]のモル比(m)は0.85≤m≤1.00、MはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも一種を示す。

【0027】前記誘電体磁器組成物は、出発材料として水熱合成法により合成した微粉末を用いることが望ましい。具体的には、誘電体磁器組成物の各構成金属元素を含有する溶液を調製し、この溶液を高温高圧下で処理して溶液中に微粉末を析出する。かかる方法によれば、出発材料として非常に微細な粉末を用意できたため、前記誘電体磁器組成物の平均粒径を3μm以下に容易に制御することが可能となる。

【0028】前記水熱合成法により合成した微粉末は組成的に極めて均一であるため、結果的には組成的に均一な誘電体磁器組成物を得ることが可能となる。さらに、前記微粉末は非常に高い活性を有するため、焼成時の昇☆



【0029】(但し、x=0.05~0.90、y=0~0.8、A/[1-(x/4)]のモル比(m)は0.85≤m<1.00である)にて表わされる組成からなるものである。前記PbとLaの比(x)、前記ZrとTiの比(y)の規定の理由および好ましい態様は、前述した誘電体磁器組成物(1)と同様である。

\*【0022】(c)前記A/[1-(x/4)]のモル比(m)において、mを0.85未満にすると焼成温度が高くなり、比較的融点の低い電極材料を使用することが困難となる。一方、前記mが1.00を越えると過剰なPbOが粒界に析出するため、誘電率が低下するばかりか、耐湿特性が劣化する。焼成を1200~1250℃の温度で行うためには、前記mを0.90~0.98の範囲にすることが望ましい。

【0023】前記焼成後の平均粒径を限定した理由は、前記平均粒径が3μmを越えると誘電体磁器組成物の絶縁耐圧が低下するのみならず、誘電体層とした時の機械的強度が低下するため、MLCを作製した場合に誘電体層の1層の厚みを5μm以下にすることが難しくなるからである。前記一般式(I)で表わされる組成物において、下記的一般式(I-a)、(I-b)、(I-c)に示すようにLaの一部を他の金属で置換することを許容する。

※+b)/4]]のモル比(m)は0.85≤m≤1.00を示す。

★4)]のモル比(m)は0.85≤m≤1.00、MはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも一種を示す。

☆温速度を上げて、焼成温度の低温化を図ることが可能である。この場合、前記昇温速度は110℃/hr~600℃/hrの範囲とすることが望ましい。この理由は、前記昇温速度を110℃/hr未満にすると低温焼成の効果は殆ど得られず、一方前記昇温速度が600℃/hrを越えると誘電体磁器組成物の緻密化が不十分となる恐れがあるためである。なお、昇温速度が速いと低温焼成化の効果が大きくなるため、その下限値は150℃/hr以上、さらに200℃/hr以上とすることが好ましい。MLCの製造を考えた場合、昇温速度を速くできることは内部電極からのAgの拡散を抑制するだけでなく、焼成工程の時間を短縮できるため多大のメリットがある。しかも、低温で短時間に焼結できるため、誘電体磁器組成物の粒子径を小さくでき、その機械的強度を向上することが可能となる。

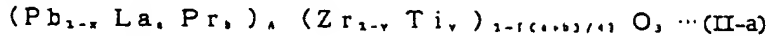
誘電体磁器組成物(2)

この誘電体磁器組成物は、一般式

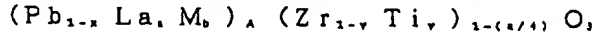
【0030】前記A/[1-(x/4)]のモル比

(m)において、mを0.85未満にすると焼成温度が高くなり、比較的融点の低い電極材料を使用することが困難となる。一方、前記mを1.00以上にすると過剰なPbOが粒界に析出するため、誘電率が低下するばかりか、耐湿特性が劣化する。焼成を1200~1250

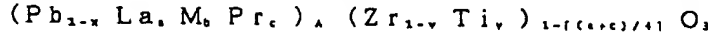
℃で行うためには前記mを0.90~0.98の範囲とすることが望ましい。前記一般式(II)で表わされる組成物において、下記の一般式(II-a)、(II-b)、(II-c)に示\*



[0031]但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim$  ※+b)/4)]]のモル比(m)は $0.85\leq m<1.00$ 、 $x=a+b$ 、 $b\leq 0.8x$ 、 $A/[1-(a\star 00$ を示す。

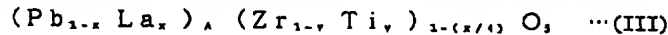


[0032]但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim$  ★4)]]のモル比(m)は $0.85\leq m<1.00$ 、Mは0.8、 $x=a+b$ 、 $b\leq 0.8x$ 、 $A/[1-(a/\star 10 Ba, Sr, Ca$ から選ばれる少なくとも一種を示す。



[0033]但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim 0.8$ 、 $x=a+b+c$ 、 $b+c\leq 0.8x$ 、 $A/[1-(a+c)/4)]$ のモル比(m)は $0.85\leq m<1.00$ 、MはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも一種を示す。

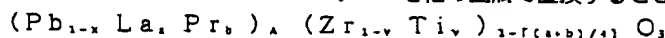
[0034]前記誘電体磁器組成物は、出発材料として☆



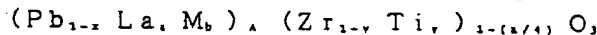
[0035](但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim 0.8$ 、 $A/[1-(x/4)]$ のモル比(m)は $0.85\leq m\leq 1.00$ である)にて表わされる組成物100モル%にCuOに換算して4モル%以下のCuまたはBi、O<sub>2</sub>に換算して2モル%以下のBiを添加含有しものからなる。前記PbとLaの比(x)、前記ZrとTiの比(y)の規定の理由および好ましい態様は、前述した誘電体磁器組成物の場合と同様である。

[0036]前記A/[1-(x/4)]のモル比(m)において、mを0.85未満にすると焼成温度が高くなり、比較的融点の低い電極材料を使用することが困難となる。一方、前記mが1.00を越えると過剰なPbOが粒界に析出するため、誘電率が低下するばかりか、耐湿特性が劣化する。焼成をより低減させる観点から、前記mを0.90~0.98の範囲にすることが望ましい。

[0037]前記添加成分であるCuは、例えばCu、O、CuO、シュウ酸銅、水酸化銅、各種の銅有機化合物、またはA'(Cu<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub>、もしくはA'(Cu<sub>1/2</sub>Me<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub>、[ただし、A'はCa, Sr, Ba, Pbから選ばれる少なくとも1種、MeはN 40 b, Taから選ばれる少なくとも1種を示す]にて表される銅を含むペロブスカイト化合物の状態で添加することができる。



[0040]但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim$  ※+b)/4)]]のモル比(m)は $0.85\leq m\leq 1.00$ 、 $x=a+b$ 、 $b\leq 0.8x$ 、 $A/[1-(a\star 00$ を示す。



[0041]但し、 $x=0.05\sim0.90$ 、 $y=0\sim$  50 0.8、 $x=a+b$ 、 $b\leq 0.8x$ 、 $A/[1-(a/$

\*すようにLaの一部を他の金属で置換することを許容する。

☆前述した水熱合成法、共沈法、金属アルコキシドを用いた化学合成法等の各種の合成法により得られた粉末を用いることができるが、特に水熱合成法で合成された微粉末を出発材料として用いることが望ましい。

誘電体磁器組成物(3)

この誘電体磁器組成物は、一般式

20 ◆ [0038]前記一般式(III)で表される組成物100モル%に対するCuまたはBiの添加量を限定した理由は、CuOに換算して4モル%を超えてCuが添加含有されると前記誘電体磁器組成物からなる誘電体層の機械的強度の低下を招くばかりか、高温での絶縁抵抗も低下し、Bi、O<sub>2</sub>に換算して2モル%を超えてBiが添加含有されると前記誘電体磁器組成物の誘電率が低下するからである。

[0039]具体的には、図2に(Pb<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>)(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>の組成について、高温(125℃)における容量抵抗積のCuO添加含有量依存性を示す。図2よりCuO量が4モル%を超えると高温での絶縁抵抗も再び低下し始めることがわかる。また、図3に(Pb<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>)(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>の組成について、高温(125℃)における容量抵抗積のBa(Cu<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub>添加量依存性を示す。図3より前記銅を含むペロブスカイト化合物量がCuO換算で4モル%を超えると高温での絶縁抵抗も再び低下し始めることがわかる。なお、CuのCuOに換算した添加含有量の下限値は、低温焼成の効果を得る観点から0.04モル%にすることが望ましい。前記一般式(III)で表わされる組成物において、下記の一般式(III-a)、(III-b)、(III-c)に示すようにLaの一部を他の金属で置換することを許容する。

4) ] のモル比 (m) は  $0.85 \leq m \leq 1.00$ 、M は \* \* Ba、Sr、Ca から選ばれる少なくとも一種を示す。  
(Pb<sub>1-x</sub>, La, M, Pr), (Zr<sub>1-x</sub>, Ti), 1-(x+y+z) O<sub>2</sub>

... (III-c)

[0042] 但し、 $x=0.05 \sim 0.90$ 、 $y=0 \sim 0.8$ 、 $x=a+b+c$ 、 $b+c \leq 0.8x$ 、 $A/[1 - ((a+c)/4)]$  のモル比 (m) は  $0.85 \leq m \leq 1.00$ 、M は Ba、Sr、Ca から選ばれる少なくとも一種を示す。

[0043] 前記誘電体磁器組成物は、出発材料として銅もしくは前述したような銅化合物を予め秤量し、800～900℃で仮焼して得た粉末を前記一般式(III)、(III-a)、(III-b) で表わされる組成物に添加したものの、または前記一般式(III)、(III-a)、(III-b) で表わされる組成物の秤量時に前記銅もしくは銅化合物を直接添加したものを用いることができる。後者の場合は、前述した水熱合成法、共沈法、金属アルコキシドを用いた化学合成法等の各種の合成法により得られたもの、特に水熱合成法で合成された微粉末を出発材料として用いることが望ましい。なお、前記誘電体磁器組成物(1)～(3)においては本発明の効果を損なわない範囲で前記組成物中への不純物、添加物等の含有を許容する。

[0044] 例えば、ZnO、SrO、NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等が挙げられる。しかしながら、これらの含有量は多くても約0.5wt%以下である。

[0045] また、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnOを添加することによりT、C、Cを改善し、かつ誘電損失をさらに低下することが可能になる。前記Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnOは、前記組成物100モル%に対して2モル%以下添加含有することが好ましい。さらに、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>を添加することにより絶縁抵抗、特に高温の絶縁抵抗を大幅に改善することが可能になる。

[0046] また、前記誘電体磁器組成物(1)～(3)の構成成分粉末にホウケイ酸系などの各種ガラス成分を添加(多くても約1wt%以下、一般的には0.05wt%以上が効果的)することにより、焼成温度を低下させ、粒径を小さくすることが可能である。従って、前述した水熱合成法等により得られた誘電体粉末にこれらのガラス成分を添加することにより焼成温度をさらに低下させることができると共に、粒径もさらに小さくすることができる。しかも、誘電体層の緻密化、さらに耐湿性の向上が達成される。さらに、ガラス成分を添加することにより誘電体の還元を防止できるためMLCに応用した場合、Ni、Cuなどの卑金属電極を用いることができる。その上、誘電体磁器組成物の粒径を小さくできるため、コンデンサを構成するセラミック素体の強度を向上できると共に、絶縁耐圧を向上させることが可能となる。

[0047] このようなガラス成分としては、各種の組成のものを用いることができるが、例えば酸化物に換算

して、5wt%以上のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び10wt%以上のSiO<sub>2</sub>を含有しているもの等は好ましい。他に、Pb、Al、Ba、Sr、Ca、Li、Mg、Zn等を含んでもかまわない。ガラスを構成する成分を酸化物に換算した時の例を以下に示す。

SiO <sub>2</sub>	10～60wt%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5～80wt%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～20wt%
PbO	0～40wt%
BaO	0～40wt%
SrO	0～20wt%
CaO	0～20wt%
MgO	0～20wt%
ZnO	0～20wt%
Li <sub>2</sub> O	0～30wt%

(但しガラスとして合計で100wt%)

[0048] また鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、硼素(B)、珪素(Si)を同時に含むアルミノホウケイ酸ガラスも挙げられる。この場合、酸化物換算で、硼素を5wt%以上、珪素を10wt%以上、アルミニウムを5wt%以上、鉛を5wt%以上含有することが好ましい。かかるアルミノホウケイ酸鉛ガラスの好ましい組成を以下に示す。

SiO <sub>2</sub>	10～30wt%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5～45wt%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5～20wt%
PbO	5～40wt%
BaO	0～20wt%
SrO	0～15wt%
CaO	0～10wt%
MgO	0～15wt%
ZnO	0～15wt%
Li <sub>2</sub> O	0～20wt%

(但し合計で100wt%)

[0049] 本発明に係るセラミックコンデンサは、前記誘電体磁器組成物(1)～(3)を誘電体層として用い、前記誘電体層を少なくとも一対の電極間に介在して配置することにより得ることができる。かかるセラミックコンデンサの具体的な形態は、前記誘電体層と電極とからなるコンデンサ素子本体を、樹脂や絶縁ワニス等でモールドまたはコーティングした構造、絶縁油中に保持された構造、等の当該分野で知られている種々の形態が採用される。なお、前記電極は一対に限らず複数形成することを許容する。

[0050] 積層タイプのセラミックコンデンサ(MLC)は、例えば前記誘電体磁器組成物(1)～(3)からなる出発材料にバインダーや溶剤等を加え、スラリー

化してグリーンシートを形成し、このグリーンシート上に内部電極を印刷した後、所定の枚数を積層、圧着、脱脂を行った後、焼成することにより製造することができる。

【0051】

【作用】本発明によれば、前記一般式(I)にて表わされる組成を有し、かつ焼成後の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の誘電体磁器組成物を少なくとも一対の電極間に介在させて配置した構成とすることによって、高強度、高絶縁耐圧、低誘電損失、小さい誘電損失交流バイアス依存性、

小さい誘電率温度係数を有し、また容量抵抗積も大きく、さらに容量抵抗積は高温でも十分に高い値を示す等の優れた特性を有するセラミックコンデンサを得ることができる。従って、具体的に以下に述べるようなセラミックコンデンサに好適に利用することができる。

【0052】(a) 前記誘電体磁器組成物は、焼成後の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下で、高強度を有し、かつ高絶縁耐圧であるため、前記組成物を誘電体層とすると一層当たりの誘電体層の厚さを低減することができ、小型大容量のMLCを作製することが可能となる。

(b) 前記誘電体磁器組成物を回路基板等に印刷、焼成することにより低温焼成の厚膜コンデンサとしても有効に利用できる。

(c) 前記誘電体磁器組成物は誘電損失および誘電損失の交流バイアス依存性が小さいため交流用、高周波用としても有効に利用できる。

【0053】また、本発明によれば前記一般式(II)にて表わされる組成の前記誘電体磁器組成物を少なくとも一対の電極間に介在させて配置した構成とすることによって、前記誘電体磁器組成物の優れた特性である高強度、高絶縁耐圧、低誘電損失、小さい誘電損失交流バイアス依存性、小さい誘電率温度係数、大きな容量抵抗積、高温での高い容量抵抗積が生かされた高性能、高信頼性のセラミックコンデンサを得ることができる。

【0054】さらに、本発明によれば前記一般式(III)で表わされる組成物100モル%にCuOに換算して4モル%以下のCuまたはBi、O<sub>2</sub>に換算して2モル%以下のBiを添加含有した誘電体磁器組成物を少なくとも一対の電極間に介在させて配置した構成とすることによって、前記誘電体磁器組成物の優れた特性である高強度、高絶縁耐圧、低誘電損失、小さい誘電損失交流バイアス依存性、小さい誘電率温度係数、大きな容量抵抗積、高温でのより高い容量抵抗積が生かされた高性能、高信頼性のセラミックコンデンサを得ることができる。

また、前記誘電体磁器組成物は、低温(1150℃以下)での焼成が可能であるため、従来のように電極材料として白金、パラジウムなどの高温に耐える高価な材料

を用いることなく、Pd含有量の少ないPd-Ag系合金(例えばPd/Ag=30/70;wt%比)のような比較的安価な電極材料を使用することができる。このとき、 $A^+ (Cu_{1/2}, W_{1/2})O$ 、もしくは $A^+ (Cu_{1/2}, Me_{1/2})O$ 、[ただし、 $A^+$ はCa、Sr、Ba、Pbから選ばれる少なくとも1種、MeはNb、Taから選ばれる少なくとも1種を示す]にて表される銅を含むペロブスカイト化合物を添加すれば、前記一般式(III)で表わされる組成物との電気的中性を保つことができるため、添加成分に起因する誘電率の低下を抑えることができる。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1

【0056】Pb、La、Zr、Tiの酸化物あるいは炭酸化合物が所望の組成比で配合されてなる粉体を500~900℃で熱処理して前記粉体を所望の比表面積とした。つづいて、この粉体にバインダとしてポリビニルアルコールを加えて造粒、成型して、直径17mm、厚さ約2mmの円板の素体を形成した。次いで、前記素体を脱バインダした後、空气中1000~1300℃で焼結した。ただし、低温で焼結する場合500~900℃で熱処理した粉体にガラスを添加した。

【0057】得られた焼結体の粒径について、SEM写真上に任意の長さの直線を引き、この直線の長さをその直線を横切る粒径の数で割った値に1.5倍することにより求めた。また、前記粒径を有する焼結体の絶縁耐圧特性を調べた。絶縁耐圧特性は、前記焼結体を0.4mm厚に加工して円板状試料とした後、前記試料の両面に銀を蒸着し、200V/secの昇圧速度で測定した。かかる焼結体の粒径と絶縁耐圧との関係を図4に示す。図4から明らかなように、焼成後の誘電体磁器組成物(焼結体)の粒径を $3\mu\text{m}$ 以下にすることにより、絶縁耐圧を向上することができることがわかる。

実施例2

【0058】水熱合成法により得られ、Pb、La、Zr、Tiの成分を下記表1に示す組成比とした粉体を出発材料とし、必要に応じて500~900℃で熱処理して前記粉体を所望の比表面積とした。次いで、この粉体にバインダのポリビニルアルコールを加えて造粒、成型して、直径17mm、厚さ約2mmの円板素体を作製した。つづいて、前記素体を脱バインダした後、空气中で下記表1に示す温度で焼結した。この焼成において、昇温速度は下記表1に示す条件とした。

【0059】

【表1】



試料 No	一般式(I)の x (モル)	一般式(I)の y (モル)	一般式(I)の A/B	焼成温度 (℃)	昇温速度 (℃/hr)
1	0.13	0.3	1	1075	110
2	同上	同上	同上	同上	150
3	同上	同上	同上	同上	200
4	同上	同上	同上	同上	300
5	同上	同上	同上	同上	600
6 比較例	同上	同上	同上	1250	50
7 比較例	同上	同上	同上	1075	700

【0060】得られた各焼結体について、平均粒径、相対密度、誘電率(K)、誘電損失、誘電率温度係数(T. C. C)、絶縁抵抗および絶縁耐圧を測定した。20  
 なお、平均粒径は前記実施例1と同様な方法により測定した。前記相対密度は、アルキメデス法により測定した。ただし、密度の低い焼結体については外径部分を測定することにより求めた。前記誘電損失( $\tan \delta$ )は、前記焼結体を1mm厚に加工した後、両面に銀電極を焼き付けた試料片を用いて、1kHz、1Vrmsの条件でのデジタルLCRメータにより測定し、前記誘電率(K)はその測定値と形状寸法から算出した。前記

誘電率温度係数は、20℃の誘電率を基準として-25～85℃の温度範囲における変化幅の最大値で表した。  
 前記絶縁抵抗(IR)は、絶縁抵抗計を用いて前記試料片に250Vの電圧を2分間印加した後に測定した値から算出した。前記絶縁耐圧特性は、前記焼結体を0.4mmに加工した円板の両面に銀を蒸着した試料片を用い、200V/secの昇圧速度で測定した。かかる測定結果を下記表2に示す。

【0061】

【表2】

試料 No	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	相対密度 (%)	誘電率 (K)	誘電損失 (%)	誘電率温度係数 (%)	絶縁抵抗 ( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )	絶縁耐圧 ( $\text{kV/mm}$ )
1	1.9	95.0	2940	1.1	-12	$0.8 \times 10^7$	15.0
2	2.1	97.0	2990	1.0	-14	$1.5 \times 10^7$	15.5
3	2.3	98.9	3020	1.0	-15	$2.1 \times 10^7$	16.5
4	2.3	99.0	3030	1.0	-15	$2.2 \times 10^7$	16.5
5	2.1	98.5	3030	1.0	-15	$2.0 \times 10^7$	16.0
6 比較例	3.5	96.0	3000	1.3	-12	$1.0 \times 10^7$	13.5
7 比較例	1.2	86.1	2520	1.3	-13	$1.4 \times 10^6$	12.0

【0062】前記表2から明らかなように、水熱合成法で合成した鉛を主成分としたペロブスカイト構造の誘電体を昇温速度 $110^\circ\text{C/hr} \sim 600^\circ\text{C/hr}$ で焼成することにより、焼成温度を飛躍的に低下することができるのみならず、粒径を $3\mu\text{m}$ 以下にすることができることがわかる。

#### 実施例3

【0063】前記表1中の試料No. 3の水熱合成法を

により合成した誘電体磁器組成物にガラス成分を0.05～1wt%添加し、実施例2と同様な方法でディスク試料を作製し、同表1中の試料No. 3と同じ条件で焼成した。なおガラス成分としては、下記表3に示すように5種類の試料を用いた。

【0064】

【表3】

組成 試料No	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SrO	MgO	ZnO
1	34	21	10	11	18	—	6	—
2	80	10	—	5	5	—	—	—
3	40	10	—	16	16	9	5	—
4	60	10	—	11	11	—	10	—
5	37	10	40	—	—	—	—	13

【0065】得られた各焼結体は、いずれのガラスを用いた場合でも前記表2の試料No. 3と殆ど変わらない特性を有し、しかも焼成温度はさらに50～100℃低下させることができた。また、誘電体磁器組成物層の粒径はガラスの添加によりさらに小さくなり約1.5μmとすることができた。であった。

#### 実施例4

【0066】まず、水熱合成法により合成され、500～900℃で熱処理した前記表1中の試料No. 3に示す組成の粉体に有機溶剤及びバインダを加えてスラリー化し、ドクターブレード型キャスターを用いて厚さ38μmのグリーンシートを作製した。つづいて、このグリーンシート上に70%Ag/30%Pdの電極ペーストを所定のパターンで印刷した。次いで、前記電極パターンを有するグリーンシートを6枚積層圧着した後、所定の形状に切断し、バインダを脱脂し、昇温速度200℃/hrの条件で、1075℃で2時間焼成した。焼成後、外部電極として銀ペーストを800℃で焼き付け、MLCを製造した。このMLCの形状は、4.5×3.2mm、焼成後の1層あたりの厚みは約24μm、容量は28nFであった。

【0067】得られたMLCでは、容量の温度特性が-25～85℃の範囲で±13%以内であり、EIAJ規格のC特性を満足するものであった。また、誘電体磁器組成物層の粒径は2μm以下であった。さらに、直流バイアス電圧50Vの印加時の容量変化率は+9%で、誘電損失は、1.15%であった。

#### 実施例5

出発材料としてPb、La、Zr、Tiの酸化物を、

【0068】(Pb<sub>0.9</sub>, La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Zr<sub>0.9</sub>, Ti<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>でモル比(m)=A/0.97が下記表4の値となる組成になるように配合し、ボールミルで混合した後、900℃で仮焼した。つづいて、この仮焼体を粉碎、乾燥し、さらにバインダとしてポリビニルアルコールを加えて造粒後、直径17mm、厚さ約2mmの7種の円板素体を作製した。次いで、これらの素体を脱バインダした後、空気中で1200～1250℃で焼成して7種の誘電体磁器組成物を得た。

【0069】得られた誘電体磁器組成物について、誘電率の最大値、キュリー点におけるtanδ、絶縁抵抗、耐湿負荷試験での不良率を測定した。なお、前記誘電率(K)の最大値は前記誘電体磁器組成物の両面を厚さ約1mm研磨した後、両面に直径12mmのAg電極を焼き付けた試料片を用いて、1kHz、1Vrmsの条件でのデジタルLCRメータにより測定し、その測定値と形状寸法から算出した。前記tanδは、前記測定から求めたキュリー点における値である。前記絶縁抵抗(IR)は絶縁抵抗計を用いて前記試料片に100Vの電圧を1分間印加した後測定した値から算出した。前記耐湿負荷試験は、前記誘電体磁器組成物を厚さ400μmに研磨し、その両面に直径10mmのAg電極を焼き付けた試料片を用い、85℃、95%RHの恒温恒湿中で700V<sub>dc</sub>を500時間印加することにより行った。かかる測定結果を下記表4に併記した。

【0070】

【表4】

試料 No	モル比 (m)	誘電率の 最大値	キュリー点に おける $\tan \delta$ %	絶縁抵抗 $\Omega \cdot F$		耐湿負荷 試験での 不良率%
				25℃	125℃	
1	0.85	7200	1.18	10600	1000	0
2	0.90	7000	1.21	10500	980	0
3	0.92	6850	1.19	10200	950	0
4	0.95	6480	1.15	10300	970	0
5	0.97	6260	1.30	10000	980	5
6	1.00	5750	1.41	10500	950	20
7 比較例	1.03	4810	1.17	9000	800	100
8 比較例	1.05	4530	1.19	8000	750	100

【0071】前記表4から明らかなように前記一般式(I)のモル比(m)を $0.85 \leq m < 1.00$ とした誘電体磁器組成物は、誘電率および信頼性が飛躍的に向上することがわかる。

実施例6 前記表4中の試料No. 4の組成を水熱合成法により調製し、実施例5と同様な方法により焼成してディスク状の誘電体磁器組成物を製造した。得られた誘電体磁器組成物は、殆ど変わらない特性を有し、しかも焼成温度を $100^\circ\text{C}$ もしくはそれ以上下げることができた。

#### 実施例7

【0072】まず、水熱合製法により合成され、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理した前記表4中の試料No. 1に示す組成の粉体に有機溶剤及びバインダを加えてスラリー化し、ドクターブレード型キャスターを用いて厚さ $38 \mu\text{m}$ のグリーンシートを作製した。つづいて、このグリーンシート上に $70\% \text{Ag} / 30\% \text{Pd}$  (wt%)の電極ペーストを所定のパターンで印刷した。次いで、得られた電極パターンを有するグリーンシートを6枚積層圧着した後、所定の形状に切断し、バインダを脱脂し、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ の条件で、 $1075^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。焼成後、外部電極として銀ペーストを $800^\circ\text{C}$

で焼き付け、MLCを製造した。このMLCの形状は、 $4.5 \times 3.2 \text{ mm}$ 、焼成後の1層あたりの厚みは約 $24 \mu\text{m}$ 、容量は $32 \text{ nF}$ であった。

【0073】得られたMLCは、容量の温度特性が $-25 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲で $\pm 20\%$ 以内であり、EIAJ規格のC特性を満足するものであった。また、直流バイアス電圧 $50 \text{ V}$ の印加時における容量変化率は $+9\%$ であり、誘電損失は $1.25\%$ であった。

#### 実施例8～15

【0074】Pb、La、Zr、Ti、Cuの酸化物あるいは炭酸化物が所望の組成比で配合されてなる粉体を $900^\circ\text{C}$ で仮焼した。つづいて、この仮焼体を粉碎、乾燥した後、バインダとしてポリビニルアルコールを加えて造粒、成型して、直径 $17 \text{ mm}$ 、厚さ約 $2 \text{ mm}$ の円板素体を形成した。次いで、前記素体を脱バインダした後、空气中 $1050 \sim 1250^\circ\text{C}$ で焼結して一般式(II)の組成にCuを添加含有した下記表5に示す8種の誘電体磁器組成物からなる焼結体を作製した。なお、表5中にはCuを添加含有しない誘電体磁器組成物からなる焼結体を参照例1として併記した。

【0075】

【表5】

	一般式(III)の組成			添加物	添加量 (CuO換算) (モル%)
	x (モル)	y (モル)	モル比(m)		
実施例 8	0.16	0.30	1.00	CuO	0.1
実施例 9	0.37	0.25	0.92	CuO	0.2
実施例 10	0.80	0.15	0.95	Cu	0.3
実施例 11	0.25	0.30	0.97	CuO	0.4
実施例 12	0.25	0.30	0.97	CuO	0.5
実施例 13	0.25	0.30	0.97	CuO	1
実施例 14	0.25	0.30	0.97	CuO	2
実施例 15	0.25	0.30	0.97	CuO Cu <sub>2</sub> O	0.6
参照例 1	0.37	0.25	0.92	-	-

【0076】得られた各焼結体について、誘電率(K)、誘電損失、-25~85℃の温度範囲と-55~125℃の温度範囲における誘電率温度係数(T、C、C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のACバイアス依存性、容量抵抗積および絶縁耐圧を測定した。なお、誘電率(K)、誘電損失、絶縁耐圧は前記実施例2と同様な方法により測定した。-25~85℃の温度範囲の誘電率温度係数は、20℃の誘電率を基準として前記温度範囲における変化幅の最大値で表し、-55~125℃の温度範囲の誘電率温度係数は、25℃の誘電率を基準として前記温度範囲における変化幅の最大

値で表した。前記誘電率のDCバイアス依存性は、厚さ0.1mm試料を用い、直流バイアスで電圧を200Vまで印加して容量変化率を測定し、この時の変化率で表した。前記誘電損失のACバイアス依存性は、同様な試料を用い、交流10Vを印加した時の誘電損失の値で表した。前記容量抵抗積(CR値)は、25℃および125℃での(1kHzにおける容量)×(絶縁抵抗2分値)から求めた。その結果を下記表6に示した。

【0077】

【表6】

	誘電率 (K) 25℃	誘電損失		誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性(%)	誘電損失 ACバイアス 依存性(%)	容量抵抗		絶縁耐圧 (kV/mm)
		DF 25℃(%)	25℃(%)	-25℃~ 85℃(%)	-55℃~ 125℃(%)			25℃ (ΩF)	125℃ (ΩF)	
実施例 8	2400	0.71	0.71	-6.9	-17.8	-14	0.99	7200	3900	18.3
実施例 9	690	0.09	0.09	-6.4	-12.5	-8	0.17	4500	2800	17.6
実施例 10	370	0.05	0.05	-3.5	-7.4	-5	0.13	3900	2900	18.3
実施例 11	2700	0.57	0.57	-5.5	-17.3	-20	0.86	7300	4100	13.8
実施例 12	2500	0.53	0.53	-6.7	-19.2	-19	0.87	7500	4900	13.1
実施例 13	2500	0.55	0.55	-7.5	-19.5	-17	0.84	7200	3300	13.9
実施例 14	2400	0.59	0.59	-8.2	-20.2	-20	0.89	6500	3800	14.7
実施例 15	2700	0.68	0.68	-9.2	-22.9	-18	0.94	5400	3400	14.7
参照例 1	530	0.73	0.73	-12.6	-16.7	-9	0.80	20	4	12.4

【0078】前記表6から明らかなようにCuを添加含有した実施例8～15の焼結体は、Cu無添加の参照例1の焼結体に比べて特に高温における絶縁抵抗および容量抵抗が優れていることがわかる。

実施例16～19

【0079】Pb、La、Ba、Sr、Ca、Zr、Ti、Cuの酸化物あるいは炭酸化物が所望の組成比で配合されてなる粉体を900℃で仮焼した。つづいて、この仮焼体を粉碎、乾燥した後、バインダとしてポリビニ

ルアルコールを加えて造粒、成型して、直径17mm、厚さ約2mmの円板素体を形成した。次いで、前記素体を脱バインダした後、空气中1050～1250℃で焼結して一般式(III-b)、(III-c)の組成にCuを添加含有した下記表7に示す4種の誘電体磁器組成物からなる焼結体を作製した。

【0080】

【表7】

	一般式(III-b) 又は(III-c) の組成						添加物	添加量 (CuO換算) (モル%)
	a (モル)	M	b (モル)	c (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例 16	0.40	Ba	0.20	-	0.72	1.00	CuO	0.1
実施例 17	0.35	Ba	0.03	0.02	0.30	1.00	CuO	0.4
実施例 18	0.30	Sr Ca	0.05 0.03	-	0.30	1.00	Cu	1
実施例 19	0.20	Ba	0.15	-	0.40	1.00	CuO Cu <sub>2</sub> O	2

【0081】得られた各焼結体について、誘電率  
(K)、誘電損失、-25~85℃の温度範囲と-55  
~125℃の温度範囲における誘電率温度係数(T.  
C. C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のA 40  
Cバイアス依存性、容量抵抗積および絶縁耐圧を前述し

たのと同様な方法により測定した。その結果を下記表8  
に示した。

【0082】

【表8】

	誘電率 (K) 25℃	誘電損失 D F 25℃ (%)	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性 (%)	誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量 25℃ (Ω F)	抵抗 125℃ (Ω F)	絶縁耐圧 (kV/mm)
			-25℃～ 85℃ (%)	-55℃～ 125℃ (%)					
実施例 16	3750	0.69	-11.0	-21.7	-37	0.84	4200	2400	16.3
実施例 17	1190	0.76	-7.2	-16.4	-18	0.81	2000	900	12.4
実施例 18	1750	0.37	-10.7	-18.0	-19	0.92	2900	2900	18.3
実施例 19	2250	0.33	-12.2	-24.2	-25	0.73	5900	5900	15.6

前記表8から明らかなようにCuを添加含有した実施例16～19の焼結体は、特に高温における絶縁抵抗および容量抵抗値が優れていることがわかる。

実施例20～24

【0083】前記実施例13の組成の誘電体磁器組成物にガラス成分を下記表9に示す割合で添加し、実施例13と同様な方法でディスク試料を形成し、焼成して5種の焼結体を作製した。なおガラス成分としては、前記表3に示す5種類の組成のものを用いた。

【0084】得られた各焼結体について、誘電率(K)、誘電損失、-25～85℃の温度範囲と-55～125℃の温度範囲における誘電率温度係数(T.C.C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のACバイアス依存性および容量抵抗値を前述したのと同様な方法により測定した。その結果を下記表9に併記した。

【0085】

【表9】



	添加ガラス 試料 No.	添加量 (ppm)	誘電率 (K) 25℃	誘電損失 DF 25℃ (%)	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性 (%)	誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量抵抗	
					-25℃～ 85℃ (K)	-55℃～ 125℃ (%)			25℃ (ΩF)	125℃ (ΩF)
実施例 20	1	500	2450	0.57	-7.4	-19.3	-17	0.81	6600	2800
実施例 21	2	500	2500	0.60	-6.9	-19.2	-18	0.80	6800	2900
実施例 22	3	500	2400	0.59	-6.6	-18.9	-18	0.82	6700	2700
実施例 23	4	1000	2350	0.68	-6.7	-18.1	-16	0.79	6400	3300
実施例 24	5	1000	2400	0.63	-6.6	-17.8	-17	0.78	6900	3700

【0086】前記表9から明らかのように実施例20～24の焼結体は、いずれのガラスを用いた場合でも前記実施例13と殆ど変わらない特性を有し、しかも焼成温度はさらに50～100℃低下させることができた。

【0087】また、焼結体の厚さを400μmにした薄い試料を20個作製し、85℃、95%RHの高温・高湿で700Vの電圧を印加し、耐湿負荷試験を行った。その結果、不良率が0と優れた特性を有することが確認された。さらに、同様な厚さの試料20個について250℃で700Vの電圧を24時間印加する高温負荷試験を行ったところ、不良率は0であった。

#### 実施例25

【0088】まず、前記実施例13の組成からなる粉体に有機溶剤及びバインダを加えてスラリー化し、ドクターブレード型キャスターを用いて厚さ38μmのグリーンシートを作製した。つづいて、このグリーンシート上に70%Ag/30%Pd (wt%)の電極ペーストを所定のパターンで印刷した。次いで、得られた電極パターンを有するグリーンシートを6枚積層圧着した後、所定の形状に切断し、バインダを脱脂し、1100℃で焼成した。焼成後、外部電極として銀ペーストを800℃で焼き付け、MLCを製造した。このMLCの形状は、

4.  $5 \times 3.2$  mm、焼成後の1層あたりの厚みは約27  $\mu$ m、容量は5.8 nFであった。

【0089】得られたMLCは、容量の温度特性が $-25 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲で $\pm 10\%$ 以内であり、EIAJ規格のB特性を満足し、また $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ の範囲で $\pm 2\%$ 以内であり、EIAJ規格のX7Sを満足するものであった。

実施例25～33

【0090】Pb、La、Zr、Ti、Cu、Ba、Sr、Ca、W、Nb、Taの酸化物あるいは炭酸化合物が10所望の組成比で配合されてなる粉体を900 $^\circ\text{C}$ で仮焼した。つづいて、この仮焼体を粉碎、乾燥した後、バイン\*

\*ダとしてポリビニルアルコールを加えて造粒、成型して、直径17 mm、厚さ約2 mmの円板素体を形成した。次いで、前記素体を脱バインダした後、空气中1050 $\sim$ 1250 $^\circ\text{C}$ で焼結して一般式(III)の組成にCuを含むペロブスカイト化合物を添加した下記表10に示す8種の誘電体磁器組成物からなる焼結体を作製した。なお、表10中には前述したCuを添加含有しない誘電体磁器組成物からなる焼結体を参照例1として併記した。

【0091】

【表10】

	一般式(III)の組成			添 加 物	添 加 量 (CuO換算) (モル%)
	x (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例26	0. 16	0. 30	0. 95	B a (C u <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例27	0. 37	0. 25	0. 98	S r (C u <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例28	0. 80	0. 15	0. 99	S r (C u <sub>1/3</sub> N b <sub>2/3</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例29	0. 25	0. 30	1. 00	B a (C u <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	0. 1
実施例30	0. 25	0. 30	1. 00	B a (C u <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	0. 4
実施例31	0. 25	0. 30	1. 00	B a (C u <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例32	0. 25	0. 30	1. 00	B a (C u <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	4
実施例33	0. 25	0. 30	1. 00	B a (C u <sub>1/3</sub> N b <sub>2/3</sub> ) O <sub>3</sub>	0. 5
				C a (C u <sub>1/3</sub> T a <sub>2/3</sub> ) O <sub>3</sub>	0. 5
参照例 1	0. 37	0. 25	0. 98	—	—

【0092】得られた各焼結体について、誘電率(K)、誘電損失、 $-25 \sim 85^\circ\text{C}$ の温度範囲と $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ の温度範囲における誘電率温度係数(T.C.C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のA

Cバイアス依存性、容量抵抗積および絶縁耐圧を前述したのと同様な方法により測定した。その結果を下記表11に示した。

【0093】

【表11】

	誘電率 (K) 25℃	誘電損失 D F 25℃ (%)	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性 (%)	誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量抵抗積		絶縁耐圧 (kV/mm)
			-25℃～ 85℃ (%)	-55℃～ 125℃ (%)			25℃ (ΩF)	125℃ (ΩF)	
実施例26	2500	0.69	-7.0	-18.0	-13	0.99	6500	3800	18.0
実施例27	700	0.08	-6.5	-12.7	-8	0.17	4300	2700	17.4
実施例28	380	0.04	-3.4	-7.5	-5	0.13	3800	2600	18.5
実施例29	2800	0.56	-5.6	-17.9	-19	0.86	7200	3900	14.0
実施例30	2700	0.51	-6.8	-19.5	-19	0.87	7400	4800	12.5
実施例31	2600	0.54	-7.8	-19.8	-18	0.84	6900	2700	12.3
実施例32	2500	0.58	-8.4	-20.5	-20	0.89	6200	3500	13.8
実施例33	2900	0.67	-9.4	-23.5	-18	0.94	5300	3200	14.1
参照例1	530	0.73	-12.6	-16.7	-9	0.80	20	4	12.4

【0094】前記表11から明らかなようにCuを含むペロブスカイト化合物を添加した実施例26～33の焼結体は、Cu無添加の参照例1の焼結体に比べて特に高温における絶縁抵抗および容量抵抗積が優れていることがわかる。

実施例34～37

【0095】Pb、La、Ba、Sr、Ca、Zr、Ti、Cu、W、Nbの酸化物あるいは炭酸化合物が所望の組成比で配合されてなる粉体を900℃で仮焼した。つづいて、この仮焼体を粉碎、乾燥した後、バインダとし

てポリビニルアルコールを加えて造粒、成型して、直径17mm、厚さ約2mmの円板素体を形成した。次いで、前記素体を脱バインダした後、空气中1050～1250℃で焼結して一般式(III-b)、(III-c)の組成にCuを含むペロブスカイト化合物を添加した下記表12に示す4種の誘電体磁器組成物からなる焼結体を作製した。

【0096】

【表12】

	一般式(III-b) 又は(III-c) の組成						添加物	添加量 (CuO換算) (モル%)
	a (モル)	M	b (モル)	c (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例 34	0.40	Ba	0.20	-	0.72	0.94	Sr (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例 35	0.35	Ba	0.03	0.02	0.30	0.96	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	0.8
実施例 36	0.30	Sr Ca	0.05 0.03	-	0.30	0.98	Ba (Cu <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例 37	0.20	Ba	0.15	-	0.40	1.00	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub> Sr (Cu <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) O <sub>3</sub>	0.7 0.3

【0097】得られた各焼結体について、誘電率 (K)、誘電損失、-25~85℃の温度範囲と-55~125℃の温度範囲における誘電率の温度係数 (T. C. C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のA Cバイアス依存性、容量抵抗積および絶縁耐圧を前述し

40 たのと同様な方法により測定した。その結果を下記表1 3に示した。

【0098】  
【表13】

	誘電率 (K) 25℃	誘電損失 DF 25℃ (%)	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性 (%)	誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量抵抗		絶縁耐圧 (kV/mm)
			-25℃~ 85℃ (%)	-55℃~ 125℃ (%)			25℃ ( $\Omega$ F)	125℃ ( $\Omega$ F)	
実施例 34	3900	0.68	-11.4	-22.1	-35	0.78	3900	1900	16.4
実施例 35	1280	0.74	-7.4	-16.7	-17	0.74	1900	800	12.5
実施例 36	1800	0.35	-11.2	-18.5	-19	0.88	2800	1300	17.9
実施例 37	2300	0.31	-12.7	-24.6	-23	0.65	5600	2400	15.3

【0099】前記表13から明らかなようにCuを含むペロブスカイト化合物を添加した実施例34~37の焼結体は、特に高温における絶縁抵抗および容量抵抗が優れていることがわかる。

実施例38~42

【0100】前記実施例31の組成の誘電体磁器組成物にガラス成分を下記表14に示す割合で添加し、実施例31と同様な方法でディスク試料を形成し、焼成して5種の焼結体を作製した。なおガラス成分としては、前記表3に示す5種類の組成のものを用いた。

【0101】得られた各焼結体について、誘電率(K)、誘電損失、-25~85℃の温度範囲と-55~125℃の温度範囲における誘電率温度係数(T.C.C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のACバイアス依存性および容量抵抗を前述したのと同様な方法により測定した。その結果を同表14に併記した。

【0102】

【表14】

	実施例	添加ガラス		誘電率 (K) 25℃	誘電損失 DF 25℃ (%)	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性 (%)	誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量抵抗値	
		試料 No.	添加量 (ppm)			-25℃～ 85℃ (%)	-55℃～ 125℃ (%)			25℃ (Ω F)	125℃ (Ω F)
	実施例 38	1	500	2500	0.65	-7.5	-19.5	-18	0.81	6700	2500
	実施例 39	2	500	2550	0.61	-6.8	-19.0	-18	0.82	6800	2600
	実施例 40	3	500	2500	0.58	-6.9	-18.7	-18	0.80	6500	2400
	実施例 41	4	1000	2400	0.67	-6.5	-18.3	-17	0.78	6300	2900
	実施例 42	5	1000	2450	0.62	-6.8	-17.9	-17	0.78	6700	2800

【0103】前記表14から明らかなように実施例38～42の焼結体は、いずれのガラスを用いた場合でも前記実施例31と殆ど変わらない特性を有し、しかも焼成温度はさらに50～100℃低下させることができた。

【0104】また、焼結体の厚さを400μmにした薄い試料を20個作製し、85℃、95%RHの高温・高湿で700Vの電圧を印加し、耐湿負荷試験を行った。その結果、不良率が0と優れた特性を有することが確認された。さらに、同様な厚さの試料20個について250℃で700Vの電圧を24時間印加する高温負荷試験を行ったところ、不良率は0であった。

#### 40 実施例43

【0105】まず、前記実施例31の組成からなる粉体に有機溶剤及びバインダを加えてスラリー化し、ドクターブレード型キャスターを用いて厚さ38μmのグリーンシートを作製した。つづいて、このグリーンシート上に70%Ag/30%Pd(wt%)の電極ペーストを所定のパターンで印刷した。次いで、得られた電極パターンを有するグリーンシートを6枚積層圧着した後、所定の形状に切断し、バインダを脱脂し、1100℃で焼成した。焼成後、外部電極として銀ペーストを800℃で焼き付け、MLCを製造した。このMLCの形状は、

4.  $5 \times 3.2$  mm、焼成後の1層あたりの厚みは約24  $\mu$ m、容量は6 nFであった。

【0106】得られたMLCは、容量の温度特性が-25～85℃の範囲で±10%以内であり、EIAJ規格のB特性を満足し、また-55～125℃の範囲で±22%以内であり、EIAJ規格のX7Sを満足するものであった。

#### 実施例44～54

【0107】Pb、La、Zr、Ti、Mn、Coの酸化物あるいは炭酸化物が所望の組成比で配合されてなる粉体を900℃で仮焼した。つづいて、この仮焼体を粉碎、乾燥した後、バインダとしてポリビニルアルコール\*

を加えて造粒、成型して、直径17 mm、厚さ約2 mmの円板素体を形成した。次いで、前記素体を脱バインダした後、空气中1200～1250℃で焼結して一般式(II)の組成にMnOまたはCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加含有した下記表15に示す11種の誘電体磁器組成物からなる焼結体を作製した。なお、表15中には前述したMnOを添加含有しない誘電体磁器組成物からなる焼結体およびMnOを過剰量(3.0モル%)添加含有した誘電体磁器組成物からなる焼結体を参照例2、3として併記した。

【0108】

【表15】

	一般式(II)の組成			添 加 物	添 加 量 (モル%)
	x (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例44	0.20	0.03	0.95	MnO	0.1
実施例45	0.53	0.70	0.95	MnO	0.5
実施例46	0.25	0.65	0.96	MnO	0.5
実施例47	0.80	0.65	0.97	MnO	0.5
実施例48	0.85	0.55	0.98	MnO	0.5
実施例49	0.32	0.32	0.99	MnO	1.0
実施例50	0.65	0.32	0.99	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
実施例51	0.20	0.30	1.00	MnO	0.1
実施例52	0.20	0.30	1.00	MnO	0.5
実施例53	0.20	0.30	1.00	MnO	1.0
実施例54	0.20	0.30	1.00	MnO	2.0
参照例 2	0.20	0.30	1.00	—	—
参照例 3	0.20	0.30	1.00	MnO	3.0

【0109】得られた各焼結体について、誘電率(K)、誘電損失、-25～85℃の温度範囲と-55～125℃の温度範囲における誘電率温度係数(T.C.C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のACバイアス依存性、容量抵抗積(25℃)および絶縁

耐圧を前述したのと同様な方法により測定した。その結果を下記表16に示した。

【0110】

【表16】

	誘電率 (K) 25℃	誘電率温度係数		誘電損失 DF 25℃ (Ω)	誘電率 DCバイアス 依存性 (%)		誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量抵抗値 25℃ (Ω F)	絶縁耐圧 (kV/mm)
		-25℃~ 85℃ (Ω)	-55℃~ 125℃ (Ω)		-1	+8			
実施例44	1100	-3.0	-4.8	0.30	-1	+8	0.60	1350	15.1
実施例45	2490	-6.2	-19.5	0.60	+8	+6	1.10	1500	16.3
実施例46	3700	+18.0	+35.5	0.50	+6	+4	1.05	1700	15.0
実施例47	2300	-4.5	-9.3	0.58	+4	+2	0.98	1800	18.1
実施例48	1600	-2.7	-6.2	0.52	+2	+15	0.85	2900	18.5
実施例49	3500	-7.2	-22.5	1.15	+15	+17	1.73	2100	11.9
実施例50	1800	-14.2	-24.2	0.68	+17	+9	0.95	1800	13.1
実施例51	3900	-12.5	-24.2	1.50	+9	+8	1.81	2500	14.6
実施例52	3700	-9.4	-14.7	0.80	+8	+8	1.92	2050	15.3
実施例53	3500	-8.5	-13.6	0.57	+8	+8	1.52	1700	16.0
実施例54	3300	-8.3	-12.4	1.80	+8	+9	2.08	820	14.3
参照例 2	3950	-12.6	-25.7	1.90	+9	+3	2.80	24	14.3
参照例 3	1700	-7.5	-13.7	2.90	+3		5.10	10	11.0

【0111】前記表16から明らかなようにMnOまたはCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加含有した実施例44~54の焼結体は、MnO無添加の参照例2、3の焼結体に比べて特に誘電損失および誘電損失のACバイアス依存性が優れていることがわかる。

【0112】また、実施例48の誘電体磁器組成物における周波数変化に対する誘電損失を図5に示す。図5より、MnOが添加された誘電体磁器組成物では、100kHz以上の高周波印加時の誘電損失が有効に低減されていることがわかる。

実施例55~57

【0113】Pb、La、Pr、Zr、Ti、Mn、C

oの酸化物あるいは炭酸化物が所望の組成比で配合されてなる粉体を900℃で仮焼した。つづいて、この仮焼体を粉碎、乾燥した後、バインダとしてポリビニルアルコールを加えて造粒、成型して、直径17mm、厚さ約2mmの円板素体を形成した。次いで、前記素体を脱バインダした後、空气中1200~1250℃で焼結して一般式(II-a)の組成にMnO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加含有した下記表17に示す3種の誘電体磁器組成物からなる焼結体を作製した。

【0114】

【表17】



	一般式(II-a)の組成				添加物	添加量 (モル%)
	a (モル)	b (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例 55	0.15	0.10	0.30	0.98	MnO	0.1
実施例 56	0.16	0.09	0.30	0.99	MnO Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 0.5
実施例 57	0.25	0.10	0.30	1.00	MnO Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 0.5

【0115】得られた各焼結体について、誘電率(K)、誘電損失、-25～85℃の温度範囲と-55～125℃の温度範囲における誘電率温度係数(T.C.C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のACバイアス依存性、容量抵抗積(25℃)および絶縁耐圧を前述したのと同様な方法により測定した。その結果を下記表18に示した。

【0116】

【表18】

	誘電率 (K) 25℃	誘電損失 DF 25℃(%)	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性(%)	誘電損失 ACバイアス 依存性(%)	容量抵抗積 25℃ (ΩF)	絶縁耐圧 (kV/mm)
			-25℃～ 85℃(%)	-55℃～ 125℃(%)				
実施例 55	3400	0.93	-7.2	-18.9	+3	1.38	2300	13.4
実施例 56	3100	0.69	-7.6	-23.3	+12	1.10	2100	13.9
実施例 57	2800	0.85	-12.3	-20.7	+18	1.32	1900	14.3

【0117】前記表18から明らかなようにMnO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加含有した実施例55～57の焼結体は、

特に誘電損失および誘電損失のACバイアス依存性が優れていることがわかる。

実施例58～62

〔0118〕前記実施例48の組成の誘電体磁器組成物にガラス成分を下記表19に示す割合で添加し、実施例48と同様な方法でディスク試料を形成し、焼成して5種の焼結体を作製した。なお、ガラス成分としては前記表3に示す5種類の組成のものを用いた。

〔0119〕得られた各焼結体について、誘電率

\*

\* (K)、誘電損失、 $-25 \sim 85^{\circ}\text{C}$ の温度範囲と $-55 \sim 125^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における誘電率温度係数(T. C. C)、誘電率のDCバイアス依存性、誘電損失のACバイアス依存性および容量抵抗積を前述したのと同様な方法により測定した。その結果を同表19に併記した。

〔0120〕

〔表19〕

	添加ガラス 試料 No.	添加量 ( $\mu\text{m}$ )	誘電率 (K) $25^{\circ}\text{C}$	誘電損失 DF $25^{\circ}\text{C}$ (%)	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性 (%)	誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量抵抗積 $25^{\circ}\text{C}$ ( $\Omega\text{F}$ )
					$-25^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ (%)	$-55^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ (%)			
実施例 58	1	500	1550	0.57	-2.8	-6.2	+3	0.81	2600
実施例 59	2	500	1500	0.61	-2.7	-6.4	+4	0.80	2800
実施例 60	3	500	1500	0.57	-2.6	-6.9	+2	0.82	2700
実施例 61	4	1000	1550	0.64	-2.7	-6.2	+3	0.79	2400
実施例 62	5	1000	1500	0.63	-2.6	-6.3	+2	0.78	2900

〔0121〕前記表19から明らかのように実施例58～62の焼結体は、いずれのガラスを用いた場合でも前記実施例48と殆ど変わらない特性を有し、しかも焼成温

度はさらに $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 低下させることができた。

〔0122〕また、焼結体の厚さを $400 \mu\text{m}$ にした薄試料を20個作製し、 $85^{\circ}\text{C}$ 、95%RHの高温・高

湿で700Vの電圧を印加し、耐湿負荷試験を行った。その結果、不良率が0と優れた特性を有することが確認された。さらに、同様な厚さの試料20個について250°Cで700Vの電圧を24時間印加する高温負荷試験を行ったところ、不良率は0であった。

#### 実施例63

【0123】まず、前記実施例54の組成からなる粉体に前記表3中の試料No. 5のガラス成分を0.3重量%添加した後、有機溶剤及びバインダを加えてスラリー化し、ドクターブレード型キャスターを用いて厚さ38μmのグリーンシートを作製した。つづいて、このグリーンシート上に70%Ag/30%Pdの電極ペーストを所定のパターンで印刷した。次いで、得られた電極パターンを有するグリーンシートを6枚積層圧着した後、所定の形状に切断し、バインダを脱脂し、1100°Cで焼成した。焼成後、外部電極として銀ペーストを800°Cで焼き付け、MLCを製造した。このMLCの形状は、4.5×3.2mm、焼成後の1層あたりの厚みは約25μm、容量は6.3nFであった。

【0124】得られたMLCは、容量の温度特性が-25~85°Cの範囲で±10%以内であり、EIAJ規格のB特性を満足し、かつ-55~125°Cの範囲で±15%以内であり、EIAJ規格のX7Rを満足するものであった。また、50VのDCバイアス電圧を印加した時の容量変化率は+9%、絶縁耐圧は1000Vといずれの電気的特性も良好であった。

【0125】さらに、図6に前記MLCにおける誘電損失のACバイアス依存性を示す。なお、同図6には、比較例としてチタン酸バリウム系材料を誘電体磁器組成物として用いた市販のX7R規格のMLCの誘電損失のACバイアス依存性を併記した。図6から明らかなように、本実施例63のMLCでは1mil、つまり誘電体層の厚さ25.4μm当たり5Vrms/milを印加\*

\*しても誘電損失は約1.5%であるのに対し、比較例のMLCでは3Vrms/milの印加でEIA、EIAJのスペックである2.5%を超えてしまう。このように本発明のMLCはチタン酸バリウム系材料を誘電体磁器組成物として用いた従来のMLCに比べて誘電損失のACバイアス依存性ははるかに優れていることがわかる。

【0126】なお、前記実施例ではMLCの製造をグリーンシート法により作製したが、ゾル-ゲル手法を用いて厚さ数μm以下の誘電体層を形成してMLCを作製してもよい。また、前記各実施例の誘電体磁器組成物は半導体メモリの高誘電率膜への応用も可能である。

#### 【0127】

【発明の効果】以上詳述した如く本発明によれば、誘電率が高く、誘電率温度係数が小さく、かつ焼成温度が低く絶縁耐圧特性に優れたセラミックコンデンサを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】誘電体磁器組成物の組成範囲を示す組成図。

【図2】 $(\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.3})(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})_{1-x}\text{O}_3$ の組成について、高温(125°C)における容量抵抗積のCuO添加含有量依存性を示す特性図。

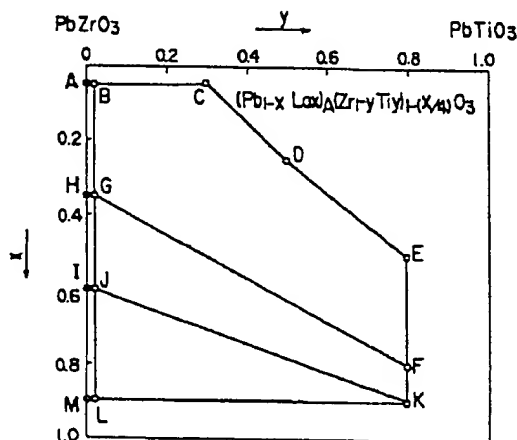
【図3】 $(\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.3})(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})_{1-x}\text{O}_3$ の組成について、高温(125°C)における容量抵抗積のBa(Cu<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>添加量依存性を示す特性図。

【図4】実施例1における誘電体磁器組成物(焼結体)の平均粒径と絶縁耐圧との関係を示す特性図。

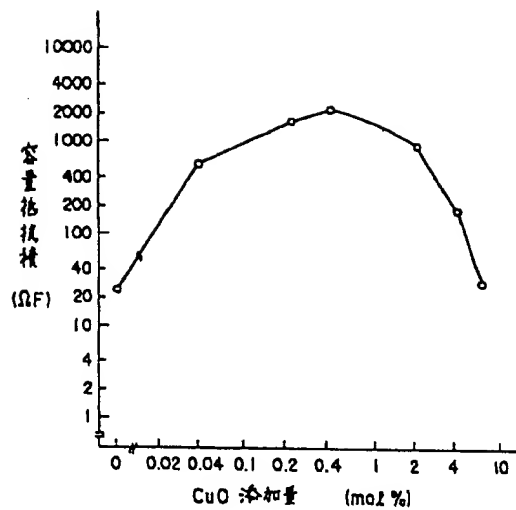
【図5】実施例48の誘電体磁器組成物における周波数変化に対する誘電損失を示す特性図。

【図6】実施例63のMLCおよび市販のX7R規格のMLCにおける誘電損失のACバイアス依存性を示す特性図。

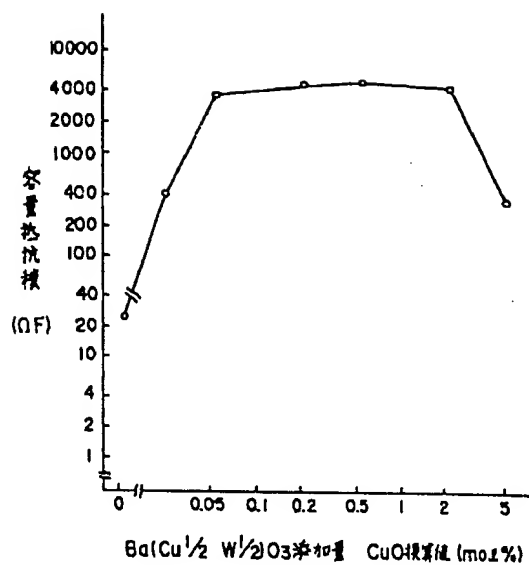
【図1】



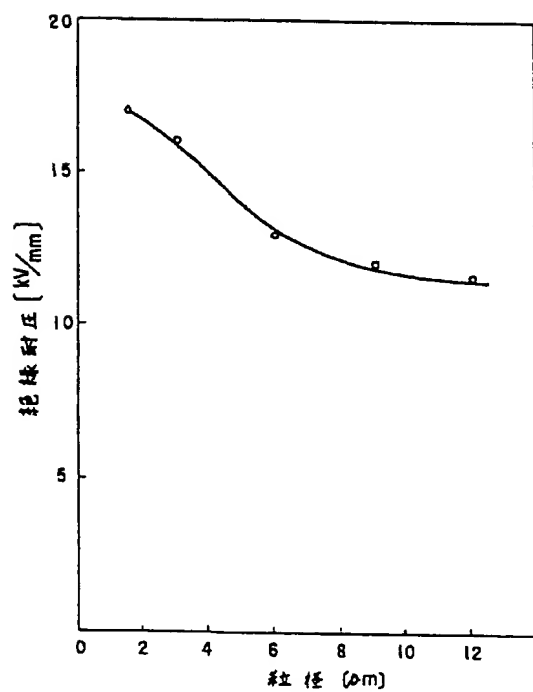
【図2】



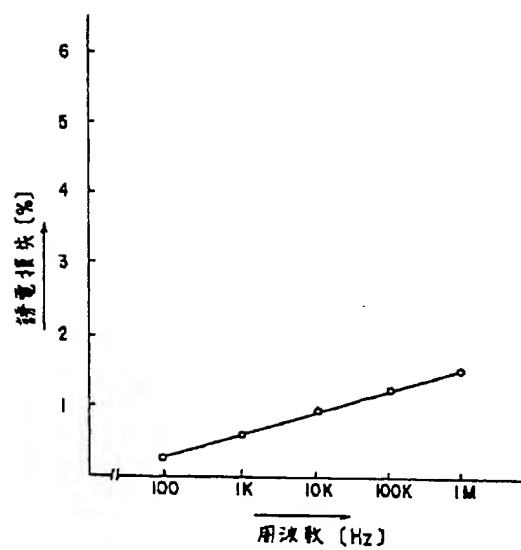
【図3】



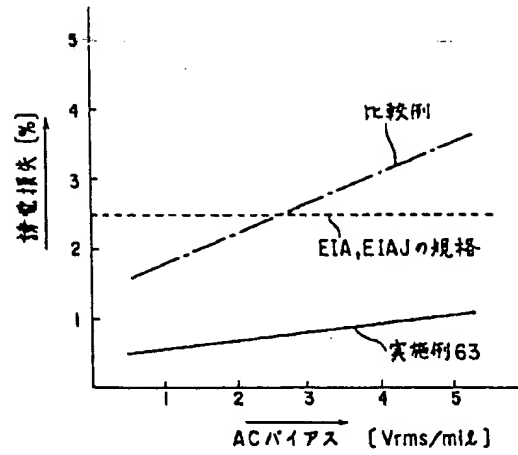
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 松永 潔  
神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社  
東芝柳町工場内

## JP 05-190376 A

(11)Publication number : 05-190376 (51)Int.CI. H01G 4/12  
 (43)Date of publication of application : 30.07.1993 C04B 35/00  
 C04B 35/49  
 H01B 3/12

(21)Application number : 04-182647 (71)Applicant : TOSHIBA CORP  
 (22)Date of filing : 09.07.1992 (72)Inventor : KANAI HIDEYUKI  
 YAMASHITA YOHACHI  
 FURUKAWA OSAMU  
 MATSUNAGA KIYOSHI

(30)Priority  
 Priority number : 03179130 Priority date : 19.07.1991 Priority country : JP

(54) CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high dielectric constant, excellent thermal characteristics, low baking temperature and excellent breakdown strength by inserting dielectric ceramic composite which has a composition expressed by a specified equation and whose average grain size after baking is below a specified value between electrodes.

CONSTITUTION: A dielectric ceramic composite which has a composition expressed by an equation and whose average grain size after baking is below  $3\mu\text{m}$  is inserted at least between a pair of electrodes. However, the mole ratio (m) of  $x=0.05-0.90$ ,  $y=0-0.8$  and  $A/[1-(x/4)]$  in an equation are  $0.85 \leq m < 1.00$ . For example in the composition figure to the right, the composite on the line connecting each point of ACDEKM and inside the lines are used as a dielectric body. In addition, since baking is difficult due to evaporation of PbO on the line  $y=0$  of the figure, the composition inside the lines connecting each point of BCDEKL ( $y=0.02$  at point B, L) is preferable.

#### Disclaimer

This is a machine translation performed by NCIPI (<http://www.ipdl.ncipi.go.jp>) and received and compiled with PatBot (<http://www.patbot.de>). PatBot can't make any guarantees that this translation is received and displayed completely!

#### Notices from NCIPI

Copyright (C) JPO, NCIPI

The JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] general formula  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Al}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{-(x/4)}\text{O}_3$  -- (I) However, it has  $x = 0.05$  to  $0.90$ ,  $y = 0$  to  $0.8$ , and the presentation expressed with the mole ratio  $(m)$  is  $0.85 \leq m \leq 1.00$  of  $\text{A}/[1 - (x/4)]$ . -- And the ceramic condenser characterized by for the mean particle diameter after baking having made the dielectric porcelain constituent which is 3 micrometers or less placed between inter-electrode [ of a pair ] at least, and having arranged it.

[Claim 2] General formula  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Al}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{-(x/4)}\text{O}_3$  -- (II) -- however, the ceramic condenser characterized by having made  $x = 0.05$  to  $0.90$ ,  $y = 0$  to  $0.8$ , and the dielectric porcelain constituent of the presentation expressed with the mole ratio  $(m)$  is  $0.85 \leq m \leq 1.00$  of  $\text{A}/[1 - (x/4)]$  placed between inter-electrode [ of a pair ] at least, and having arranged them.

[Claim 3] General formula  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Al}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{-(x/4)}\text{O}_3$  -- (III) (However) The mole ratio  $(m)$  of  $x = 0.05$  to  $0.90$ ,  $y = 0$  to  $0.8$ , and  $\text{A}/[1 - (x/4)]$  is converted to 100 mol% of  $0.85 \leq m \leq$  constituents which are 1.00 and are expressed at  $\text{CuO}$ .  $\text{Cu}$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  not more than 4 mol % Ceramic condenser characterized by having made the dielectric porcelain constituent which converted and carried out addition content of the  $\text{Bi}$  not more than 2 mol % placed between inter-electrode [ of a pair ] at least, and having arranged it.

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the ceramic condenser which was excellent in the temperature characteristic.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the capacitor which made the dielectric porcelain constituent of a high dielectric constant placed between inter-electrode is known widely, and many suitable dielectric materials for said capacitor are developed. As electrical characteristics demanded from these dielectric materials, a big dielectric constant, a small dielectric constant temperature coefficient, low dielectric loss, a low dielectric constant bias electric-field dependency, low insulation resistance, etc. are mentioned. Moreover, when using said capacitor for an electronic circuitry, the stable temperature characteristic (T. C. C) may be especially required over a wide range temperature field. By B specification of EIAJ (Electronic Industries Association of Japan) specification, the rate of change of the capacity in a  $-25$  degrees C -  $85$  degrees C temperature field For example, less than  $\pm 10\%$ , By C specification, the rate of change of the capacity in a  $-55$  degrees C -  $125$  degrees C temperature field by X7R specification of EIA (Electronic Industries Association) specification less than  $\pm 20\%$  Less than  $\pm 15\%$ , The rate of change of the capacity in the still more nearly same temperature field by X7S specification is specified as  $-33\%$  -  $+22\%$  by X7T specification less than  $\pm 22\%$ .

[0003] Furthermore, since it is calcinated in [ an electrode and a dielectric layer ] one when a laminating type component is considered, it is necessary to use a stable thing also with the burning temperature of dielectric materials as an electrode material. Therefore, if the burning temperature of dielectric materials is high, expensive ingredients, such as platinum with the high melting point (Pt) and palladium (Pd), must be used. For this reason, the dielectric materials in which baking at the low temperature of  $1150$ -degree-C or less extent is possible are required so that cheap electrode materials, such as Ag, can be used.

[0004]As a dielectric porcelain constituent of a high dielectric constant known from the former, there are some which dissolved stannate, zirconate, a titanate, etc. to this by using barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) as the base. However,  $\text{BaTiO}_3$  Since burning temperature is about 1300-1400 degrees C and an elevated temperature, the dielectric materials of a system must use the expensive ingredient which bears said temperature, such as Pt and Pd, inevitably as an electrode material, and cause cost quantity. Moreover, since said dielectric materials have the large DC-bias dependency of a dielectric constant, when rated voltage is impressed, they produce the sharp decline in a dielectric constant. Furthermore, since the obtained dielectric porcelain constituent has a particle size as large as about 5 micrometers, when this is used for a stacked type ceramic condenser (it abbreviates to MLC), it cannot make a dielectric layer thin but has the problem of being unable to miniaturize MLC.

[0005] $\text{BaTiO}_3$  mentioned above In order to solve the trouble of system dielectric materials, research of various kinds of constituents is made. For example, what made iron and lead niobate the subject (JP,57-57204,A), the thing (JP,55-51759,A) which made magnesium lead niobate the subject, the thing (JP,55-144609,A) which made the magnesium lead wolframate the subject, the thing (JP,58-217462,A) which made the subject magnesium, iron, and a lead wolframate are known.

[0006]However, a dielectric constant is high, it excels in many electric properties which say small that withstand voltage is high over a large temperature requirement [ as / the temperature change of whose is -55 degrees C - 125 degrees C ], and, moreover, the present condition is that the dielectric porcelain constituent of a high dielectric constant that low-temperature baking is possible is not obtained. Moreover, miniaturizing becomes difficult when it is applied to said MLC with about 5 micrometers also in this dielectric porcelain constituent, since particle size is large.

[0007]The research which is, on the other hand, going to mix the constituent with which the temperature characteristics of a dielectric constant differ, and is going to acquire the good temperature characteristic is also made. For example, mixing of a lead compound perovskite ingredient (a relaxer is called henceforth) is indicated by JP,59-203759,A. However, these dielectric materials have large T.C.C and the temperature characteristic is not enough.

[0008]Moreover, as dielectric materials which have the temperature characteristic which electrical characteristics which were mentioned above were good and was moreover extremely excellent, it is the temporary-quenching fine particles of a relaxer, and  $\text{BaTiO}_3$ . There is a dielectric porcelain constituent of a high dielectric constant obtained by calcinating mixture with the temporary-quenching fine particles of a system ingredient. For example, in JP,61-250904,A, it is  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . The temporary-quenching fine particles of a system ingredient, and  $\text{BaTiO}_3$  By calcinating mixture with the temporary-quenching fine particles of a system ingredient, the technique of obtaining the dielectric porcelain constituent which has the very good temperature characteristic is indicated.

[0009]However, said relaxer and  $\text{BaTiO}_3$  It sets to the complex of a system ingredient and is  $\text{BaTiO}_3$ . Since the direct-current bias dependency of a dielectric constant and the AC bias dependency of dielectric loss (tandelta) are large, when the dielectric layer of a capacitor, especially MLC is made thin, decline in a dielectric constant is caused. Since the alternating voltage which joins per layer increases, dielectric loss increases sharply, and it becomes impossible and to fill  $\delta \leq 2.5\%$  of  $\tan(\delta)$  which are B specification of EIAJ, and X7R specification of EIA (however, when for  $1V_{rms}$  which is a measurement electrical potential difference to estimate). Thus,  $\text{BaTiO}_3$  The magnitude of the dielectric constant of a system ingredient and the bias dependency of dielectric loss had become a serious failure for the miniaturization of MLC, i.e., the lamination of a dielectric layer.

[0010]Moreover,  $\text{BaTiO}_3$  With a system ingredient, since the rate (aging rate) that a dielectric constant falls with time amount is large, when the capacitor



produced using this ingredient is used for a long period of time, there is also a problem that a desired capacity is no longer obtained. Furthermore, with a relaxer, withstand voltage is  $\text{BaTiO}_3$ . In the case of said capacitor which there is a problem that it is small as compared with a system ingredient, and was produced using the relaxer, the miniaturization of MLC, i.e., the lamination of a dielectric layer, was very difficult.

[0011] In addition, although there was an indication of a PLZT ceramic capacitor which fulfilled X7R property to JP, 57-62521, A, and was excellent in the direct-current bias dependency of a dielectric constant, burning temperature was as high as 1250 degrees C or more, and there was a trouble that particle size was large. For this reason, when MLC was produced using these dielectric materials, the cheap electrode material of Ag/Pd=70 / 30 (wt% ratio) could not be used as an internal electrode, but in order to use the electrode material of Ag/Pd containing many Pd, there was a problem that a manufacturing cost increased. Moreover, since particle size is as large as about 5 micrometers, the problem of a mechanical strength being unable to make a low thing and a dielectric layer thin also exists. Furthermore, generally the problem that the dielectric porcelain constituent with a large particle size had small withstand voltage also existed.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, the dielectric constant was high, and it covers the range where the temperature change is large and was small, and moreover, the ceramic condenser in which withstand voltage is large and low-temperature baking is possible was not obtained until now.

[0013] This invention was made in order to solve such a problem, and it aims at offering the ceramic condenser the temperature characteristic excelled [ ceramic condenser ] in the high dielectric constant, and burning temperature excelled [ ceramic condenser ] in the proof-pressure property low.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The ceramic condenser concerning this invention is characterized by having made dielectric porcelain constituent (1) - (3) explained below placed between inter-electrode [ of a pair ] at least, and having arranged it.

Dielectric porcelain constituent (1)

This dielectric porcelain constituent is a general formula.  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Al}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{-(x/4)}\text{O}_3$  -- (I) [0015] (-- however, it has  $x=0.05$  to  $0.90$ ,  $y=0$  to  $0.8$ , and the presentation expressed with the mole ratio (m) is  $0.85 \leq m \leq 1.00$  of  $\text{A}/[1-(x/4)]$ , and the mean particle diameter after baking is a thing 3 micrometers or less. Said general formula (I) The reason for having specified the presentation range of the dielectric porcelain constituent expressed is explained.

[0016] (a) In  $x$  which specified said ratio of Pb and La, if said  $x$  is made less than into  $0.05$ , the temperature coefficient of a dielectric constant becomes large and is not practical. On the other hand, if said  $x$  exceeds  $0.90$ , a dielectric constant will fall remarkably.

[0017] (b) In  $y$  which specified said ratio of Zr and Ti, if said  $y$  exceeds  $0.80$ , a dielectric constant will become small. In addition, as for said  $y$ , it is desirable that it is  $y \geq 0.02$  in consideration of a degree of sintering. As a desirable mode of said  $x$  and  $y$ , as shown in drawing 1, it is A ( $x=0.05$ ,  $y=0.0$ ).

B ( $x=0.05$ ,  $y=0.02$ )

C ( $x=0.05$ ,  $y=0.30$ )

D ( $x=0.25$ ,  $y=0.50$ )

E ( $x=0.50$ ,  $y=0.80$ )

F ( $x=0.80$ ,  $y=0.80$ )

G ( $x=0.35$ ,  $y=0.02$ )

H ( $x=0.35$ ,  $y=0.0$ )

I ( $x=0.60$ ,  $y=0.0$ )

J(x=0.60,y=0.02)

K(x=0.90,y=0.80)

L(x=0.90,y=0.02)

M(x=0.90,y=0.0)

The case where the constituent on the line which comes out and connects each point of ACDEKM among the points shown, and in a line is used as a dielectric is mentioned.

[0018] Furthermore, as for the line top of  $y=0$  of drawing 1, in the dielectric porcelain constituent concerning this invention, it is desirable to consider as the presentation inside [ which connects each point of BCDEKL by evaporation of PbO since sintering is difficult ] a line.

[0019] The temperature characteristic of a dielectric constant falls in few fields, the outside of  $La(s)$ , i.e., amount, (x) of the line which connects ACDE of drawing 1, and there is a problem that piezoelectric becomes large. Moreover, in a field with many the outside of  $Ti$ , i.e., amount, of Line EK, there are decline in a dielectric constant, aggravation of the AC bias dependency of dielectric loss, and an inclination of a fall of a capacity resistance product.

[0020] Moreover, there is an inclination for a dielectric constant to fall in many fields, the outside of  $La(s)$ , i.e., amount, (x) of the line which connects FGH of drawing 1. However, when a dielectric porcelain constituent is used for the presentation on the line which connects each point shown by FGH IJK, and in a line, although a dielectric constant falls a little, withstand voltage and dielectric loss can be raised further. As mentioned above, the line top of  $y=0$  has a desirable constituent on the line which connects each point shown by FGJK by evaporation of PbO since sintering is difficult, and in a line.

[0021] Furthermore, when the dielectric porcelain constituent on the line which connects each point shown by IJKLM of drawing 1, and in a line is used, since withstand voltage can be made still higher and the temperature coefficient and dielectric loss of a dielectric constant can be made very small, it is suitable as a temperature compensating capacitor ingredient. The constituent on the line which connects each point to which the line top of  $y=0$  is shown that it mentioned above by JKL by evaporation of PbO since sintering is difficult, and in a line is desirable.

[0022] (c) In said mole ratio (m) of  $A/[1-(x/4)]$ , if m is made less than into 0.85, burning temperature will become high and it will become difficult to use an electrode material with the comparatively low melting point. On the other hand, since superfluous PbO deposits in a grain boundary if said m exceeds 1.00, about [ that a dielectric constant falls ] and resistance to humidity deteriorates. In order to calcinate at the temperature of 1200-1250 degrees C, it is desirable to make said m into the range of 0.90-0.98.

[0023] The reason which limited the mean particle diameter after said baking is that it will become difficult to set thickness of one layer of a dielectric layer to 5 micrometers or less when MLC is produced since not only the withstand voltage of a dielectric porcelain constituent falls, but the mechanical strength when considering as a dielectric layer falls if said mean particle diameter exceeds 3 micrometers. Said general formula (I-b) (I) (I-c) It sets to the constituent expressed and is the following general formula (I-a), It permits permuting a part of  $La$  with other metals so that it may be shown.

$(Pb_{1-x} La_a Pr_b) Al(Zr_{1-y} Ti_y) - [(a+b)/4] O_3$  -- (I-a) [0024] However, the mole ratio (m) of  $x=0.05$  to  $0.90$ ,  $y=0$  to  $0.8$ ,  $x=a+b$ ,  $b \leq 0.8x$ , and  $A/[1-[(a+b)/4]]$  shows  $0.85 \leq m \leq 1.00$ .

$(Pb_{1-x} La_a Mb) Al(Zr_{1-y} Ti_y) - (a/4) O_3$  -- (I-b) [0025] However, the mole ratio (m) of  $x=0.05$  to  $0.90$ ,  $y=0$  to  $0.8$ ,  $x=a+b$ ,  $b \leq 0.8x$ , and  $A/[1-(a/4)]$  indicates that a kind is few with  $0.85 \leq m \leq 1.00$  and M being chosen from Ba, Sr, and calcium.

$(Pb_{1-x} La_a Mb Pr_c) Al(Zr_{1-y} Ti_y) - [(a+c)/4] O_3$  -- (I-c) [0026] However, the mole ratio (m) of  $x=0.05$  to  $0.90$ ,  $y=0$  to  $0.8$ ,  $x=a+b+c$ ,  $b+c \leq 0.8x$ , and

$A/[1-((a+c)/4)]$  indicates that a kind is few with  $0.85 \leq m \leq 1.00$  and M being chosen from Ba, Sr, and calcium.

[0027] As for said dielectric porcelain constituent, it is desirable to use the impalpable powder compounded with the hydrothermal crystallization method as a start ingredient. The solution containing each configuration metallic element of a dielectric porcelain constituent is specifically prepared, this solution is processed under elevated-temperature high pressure, and impalpable powder is deposited in a solution. according to this approach -- powder very detailed as a start ingredient -- it can prepare -- a sake -- said dielectric porcelain constituent -- it becomes possible to control mean particle diameter easily to 3 micrometers or less.

[0028] Since the impalpable powder compounded with said hydrothermal crystallization method is very [ in presentation ] uniform, it becomes possible [ obtaining a dielectric porcelain constituent uniform in presentation as a result ]. Furthermore, since said impalpable powder has very high activity, here which the programming rate at the time of baking is gathered here, and attains low temperature-ization of burning temperature is possible for it. In this case, as for said programming rate, it is desirable to consider as the range of 110 degree-C/hr-600 degree C/hr. When most effectiveness of low-temperature baking will not be acquired if this reason makes said programming rate under 110 degrees C / hr, but said programming rate, on the other hand, exceeds 600 degrees C/hr, it is because there is a possibility that the eburnation of a dielectric porcelain constituent may become inadequate. In addition, since the effectiveness of the formation of low-temperature baking will become large if a programming rate is quick, as for the lower limit, it is desirable to carry out to more than 200 more degrees C / hr more than 150 degrees C / hr. When manufacture of MLC is considered, since the time amount of a baking process can be shortened, that a programming rate can be made quick not only controls diffusion of Ag from an internal electrode, but it has a great merit. And since it can sinter at low temperature in a short time, the particle diameter of a dielectric porcelain constituent can be made small, and it becomes possible to improve the mechanical strength.

Dielectric porcelain constituent (2)

This dielectric porcelain constituent is a general formula.  $(Pb_{1-x}La_x)Al(Zr_{1-y}Ti_y)-(x/4)O_3$  -- (II) [0029] -- however, it consists of  $x=0.05$  to  $0.90$ ,  $y=0$  to  $0.8$ , and a presentation expressed with the mole ratio (m) is  $0.85 \leq m < 1.00$  of  $A/[1-(x/4)]$ . The reason and the desirable mode of a convention of said ratio (x) of Pb and La and said ratio (y) of Zr and Ti are the same as that of the dielectric porcelain constituent (1) mentioned above.

[0030] In said mole ratio (m) of  $A/[1-(x/4)]$ , if m is made less than into 0.85, burning temperature will become high and it will become difficult to use an electrode material with the comparatively low melting point. On the other hand, since superfluous  $PbO$  deposits in a grain boundary if said m is made or more into 1.00, about [ that a dielectric constant falls ] and resistance to humidity deteriorates. In order to calcinate at 1200-1250 degrees C, it is desirable to make said m into the range of 0.90-0.98. In the constituent expressed with said general formula (II), it permits permuting a part of La with other metals, as shown in the following general formula (II-a), (II-b), and (II-c).

$(Pb_{1-x}La_aPr_b)Al(Zr_{1-y}Ti_y)-[(a+b)/4]O_3$  -- (II-a) [0031] However, the mole ratio (m) of  $x=0.05$  to  $0.90$ ,  $y=0$  to  $0.8$ ,  $x=a+b$ ,  $b \leq 0.8x$ , and  $A/[1-((a+b)/4)]$  shows  $0.85 \leq m < 1.00$ .

$(Pb_{1-x}La_aMb)Al(Zr_{1-y}Ti_y)-(a/4)O_3$  -- (II-b) [0032] However, the mole ratio (m) of  $x=0.05$  to  $0.90$ ,  $y=0$  to  $0.8$ ,  $x=a+b$ ,  $b \leq 0.8x$ , and  $A/[1-(a/4)]$  indicates that a kind is few with  $0.85 \leq m < 1.00$  and M being chosen from Ba, Sr, and calcium.

$(Pb_{1-x}La_aMbPrc)Al(Zr_{1-y}Ti_y)-[(a+c)/4]O_3$  -- (II-c) [0033] However, the mole ratio (m) of  $x=0.05$  to  $0.90$ ,  $y=0$  to  $0.8$ ,  $x=a+b+c$ ,  $b+c \leq 0.8x$ , and  $A/[1-((a+c)/4)]$  indicates that a kind is few with  $0.85 \leq m < 1.00$  and M being chosen from Ba, Sr, and calcium.

[0034] Although the powder obtained by various kinds of synthesis methods, such as a hydrothermal crystallization method mentioned above as a start ingredient, a coprecipitation method, and a chemosynthesis method using a metal alkoxide, can be used for said dielectric porcelain constituent, it is desirable to use the impalpable powder compounded especially with the hydrothermal crystallization method as a start ingredient.

Dielectric porcelain constituent (3)

This dielectric porcelain constituent is a general formula.  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Al}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{-(x/4)}\text{O}_3$  -- (III) [0035] (-- however,  $x = 0.05$  to  $0.90$ ,  $y = 0$  -  $100$  mol % of  $0$ . constituents expressed with the mole ratio (m) is  $0.85 \leq m \leq 1.00$ ) of 8 and  $\text{A}/[1-(x/4)]$  --  $\text{CuO}$  -- converting --  $\text{Cu}$  or  $\text{Bi}$   $2\text{O}_3$  not more than  $4$  mol % It converts, addition content of the  $\text{Bi}$  not more than  $2$  mol % is carried out, and it consists of a thing. The reason and the desirable mode of a convention of said ratio (x) of  $\text{Pb}$  and  $\text{La}$  and said ratio (y) of  $\text{Zr}$  and  $\text{Ti}$  are the same as that of the case of the dielectric porcelain constituent mentioned above.

[0036] In said mole ratio (m) of  $\text{A}/[1-(x/4)]$ , if m is made less than into  $0.85$ , burning temperature will become high and it will become difficult to use an electrode material with the comparatively low melting point. On the other hand, since superfluous  $\text{PbO}$  deposits in a grain boundary if said m exceeds  $1.00$ , about [ that a dielectric constant falls ] and resistance to humidity deteriorates. It is desirable to make said m into the range of  $0.90$ - $0.98$  from a viewpoint which reduces baking more.

[0037]  $\text{Cu}$  which is said addition component For example,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , oxalic acid copper, copper hydroxide, various kinds of copper organic compounds,  $\text{A}'(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ , or  $\text{A}'(\text{Cu}_{1/3}\text{Me}_{2/3})\text{O}_3$  [-- however At least one sort as which  $\text{A}'$  is chosen from calcium,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ , and  $\text{Pb}$ , and  $\text{Me}$  can be added in the state of the perovskite compound containing the copper expressed with] which shows at least one sort chosen from  $\text{Nb}$  and  $\text{Ta}$ .

[0038] Said general formula (III) The reason which limited the addition of  $\text{Cu}$  or  $\text{Bi}$  to  $100$  mol % of constituents expressed[ causing the fall of the mechanical strength of the dielectric layer which will consist of said dielectric porcelain constituent if it converts into  $\text{CuO}$  and addition content of the  $\text{Cu}$  is carried out exceeding four mol %, and ]The insulation resistance in an elevated temperature also falls and it is  $\text{Bi}$   $2\text{O}_3$ . It is because the dielectric constant of said dielectric porcelain constituent will fall if it converts and addition content of the  $\text{Bi}$  is carried out exceeding two-mol %.

[0039] Specifically, it is  $0.9375(\text{Zr}(\text{Pb}_{0.75}\text{La}_{0.25})_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$  to drawing 2. About a presentation, the  $\text{CuO}$  addition content dependency of a hot ( $125$  degrees  $\text{C}$ ) capacity resistance product is shown. When the amount of  $\text{CuO}$ (s) exceeds four-mol % from drawing 2, the insulation resistance in an elevated temperature is also known by beginning to fall again. Moreover, it is  $0.9375$

$(\text{Zr}(\text{Pb}_{0.75}\text{La}_{0.25})_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$  to drawing 3.  $\text{Ba}(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  of a capacity resistance product [ in / presentation / an elevated temperature ( $125$  degrees  $\text{C}$ ) ] An addition dependency is shown. When the amount of perovskite compounds which contains said copper from drawing 3 exceeds four-mol % by  $\text{CuO}$  conversion, the insulation resistance in an elevated temperature is also known by beginning to fall again. In addition, as for the lower limit of the addition content converted into  $\text{CuO}$  of  $\text{Cu}$ , it is desirable to carry out to  $0.04$ -mol% from a viewpoint which acquires the effectiveness of low-temperature baking. Said general formula (III-b) (III) (III-c) It sets to the constituent expressed and is the following general formula (III-a), It permits permuting a part of  $\text{La}$  with other metals so that it may be shown.

$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Pr}_b)\text{Al}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{-[(a+b)/4]}\text{O}_3$  -- (III-a) [0040] However, the mole ratio (m) of  $x = 0.05$  to  $0.90$ ,  $y = 0$  to  $0.8$ ,  $x = a+b$ ,  $b \leq 0.8x$ , and  $\text{A}/[1-[(a+b)/4]]$  shows  $0.85 \leq m \leq 1.00$ .

$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Mb})\text{Al}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{-(a/4)}\text{O}_3$  -- (III-b) [0041] However, the mole ratio (m) of  $x = 0.05$  to  $0.90$ ,  $y = 0$  to  $0.8$ ,  $x = a+b$ ,  $b \leq 0.8x$ , and  $\text{A}/[1-(a/4)]$  indicates that a kind is few with  $0.85 \leq m \leq 1.00$  and  $\text{M}$  being chosen from  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ , and calcium.

(Pb1-x Laa Mb Prc) Al(Zr1-y Tiy)-[(a+c)/4] O3 -- (III-c) [0042] However, the mole ratio (m) of x= 0.05 to 0.90, y= 0 to 0.8, x=a+b+c, b+c<=0.8x, and A/[1-[(a+c)/4]] indicates that a kind is few with 0.85<=m<=1.00 and M being chosen from Ba, Sr, and calcium.

[0043] Said dielectric porcelain constituent carries out weighing capacity of copper or the copper compound which was mentioned above beforehand as a start ingredient. The powder which carried out temporary quenching and which was obtained at 800-900 degrees C Said general formula (III), (III-a) (III-b) (III-a) The thing added to the constituent expressed, or said general formula (III) (III-b), What added said copper or copper compound directly can be used at the time of the weighing capacity of the constituent expressed. In the case of the latter, it is desirable to use the thing obtained by various kinds of synthesis methods, such as a hydrothermal crystallization method mentioned above, a coprecipitation method, and a chemosynthesis method using a metal alkoxide, especially the impalpable powder compounded with the hydrothermal crystallization method as a start ingredient. In addition, content of the impurity to the inside of said constituent, an additive, etc. is permitted in the range which does not spoil the effectiveness of this invention in said dielectric porcelain constituent (1) - (3).

[0044] for example, ZnO, SrO, NiO, aluminum 2O3, MgO, Sb 2O3, and SiO2 etc. -- it is mentioned. However, even if there are many these contents, they are less than [ abbreviation 0.5wt% ].

[0045] Moreover, it becomes possible by adding Co 2O3 and MnO to improve T.C.C and to fall dielectric loss further. said Co 2O3 and MnO -- 100 mol % of said constituents -- receiving -- less than [ 2 mol % ] -- it is desirable to carry out addition content. Furthermore, Nb 2O5, Ta 2O5, and WO3 It becomes possible by adding to improve insulation resistance, especially hot insulation resistance sharply.

[0046] Moreover, it is possible by adding various glass components, such as a HOUKEI acid system, to the constituent powder of said dielectric porcelain constituent (1) - (3) (more than 0.05wt% being effective for an abbreviation 1wt% less or equal and a general target, even if many) to reduce burning temperature and to make particle size small. Therefore, while being able to reduce burning temperature further by adding these glass components to the dielectric powder obtained by the hydrothermal crystallization method mentioned above, particle size is also still smaller and it can carry out. And the eburnation of a dielectric layer and further damp-proof improvement are attained. Furthermore, since reduction of a dielectric can be prevented by adding a glass component, when it applies to MLC, base-metal electrodes, such as nickel and Cu, can be used. Since particle size of a dielectric porcelain constituent can moreover be made small, while being able to improve the reinforcement of the ceramic element assembly which constitutes a capacitor, it becomes possible to raise withstand voltage.

[0047] Although the thing of various kinds of presentations can be used as such a glass component, it converts into an oxide, for example, and it is B-2 O3 beyond 5wt%. And SiO2 beyond 10wt% What is contained is desirable. In others, Pb, aluminum, Ba, Sr, calcium, Li, Mg, Zn, etc. may be included. The example when converting into an oxide the component which constitutes glass is shown below.

SiO2 10-60wt%B-2 O3 5-80wt%aluminum 2O3 0-20wt%PbO 0-40wt%BaO 0-40wt%SrO 0-20wt%CaO 0-20wt%MgO 0-20wt%ZnO 0-20wt%Li2 O 0 - 30wt% (however being the sum total as glass 100wt(s)%)

[0048] Moreover, the alumino borosilicate glass which contains lead (Pb), aluminum (aluminum), boron (B), and silicon (Si) in coincidence is also mentioned. in this case, oxide conversion -- boron -- more than 5wt% and silicon -- more than 10wt% and aluminum -- more than 5wt% and lead -- more than 5wt% -- containing is desirable. The desirable presentation of this alumino lead borosilicate glass is shown below.

SiO 2 0 - 20wt% (however being the sum total 100wt(s)%) 10-30wt%B-2 O3

5-45wt%aluminum 2O<sub>3</sub> 5-20wt%PbO 5-40wt%BaO 0-20wt%SrO 0-15wt%CaO 0-10wt%MgO  
0-15wt%ZnO 0-15wt%Li<sub>2</sub>O

[0049]The ceramic condenser concerning this invention can be obtained by being placed between inter-electrode [ of a pair ] at least, and arranging said dielectric layer, using said dielectric porcelain constituent (1) - (3) as a dielectric layer. The various gestalten known for the fields concerned, such as mold or coated structure, and structure held in insulating oil, are adopted with resin, an insulating varnish, etc. in the capacitor element body with which the concrete gestalt of this ceramic condenser consists of said dielectric layer and electrode. In addition, said electrode permits not only a pair but the thing for which more than one are formed.

[0050]A laminating type ceramic condenser (MLC) can be manufactured by calcinating predetermined number of sheets, after performing a laminating, sticking by pressure, and cleaning, after adding and slurring a binder, a solvent, etc. into the start ingredient which consists for example, of said dielectric porcelain constituent (1) - (3), forming a green sheet and printing an internal electrode on this green sheet.

[0051]

[Function]According to this invention, it is said general formula (I). By having the presentation expressed and considering as the configuration whose mean particle diameter after baking made the dielectric porcelain constituent 3 micrometers or less placed between inter-electrode [ of a pair ] at least, and has arranged itIt has high intensity, high withstand voltage, low dielectric loss, a small dielectric loss AC bias dependency, and a small dielectric constant temperature coefficient, and a capacity resistance product is also large and a capacity resistance product can obtain further the ceramic condenser which has the property which was [ show / a value high enough ] excellent also at an elevated temperature. Therefore, it can use suitable for a ceramic condenser which is described below concretely.

[0052](a) Said dielectric porcelain constituent has high intensity, and the mean particle diameter after baking is 3 micrometers or less, since it is high withstand voltage, if said constituent is used as a dielectric layer, it can reduce the dielectric layer thickness of a hit further, and it becomes possible [ producing small mass MLC ].

(b) It can use effectively also as a thick film condenser of low-temperature baking by printing and calcinating said dielectric porcelain constituent to the circuit board etc.

(c) Since the AC bias dependency of dielectric loss and dielectric loss is small, said dielectric porcelain constituent can be effectively used also as the object for an alternating current, and an object for RFs.

[0053]Also moreover, by considering as the configuration which said dielectric porcelain constituent of the presentation which is expressed with said general formula (II) according to this invention was made to be placed between inter-electrode [ of a pair ] at least, and has arranged itThe ceramic condenser of the high performance in which the high intensity which is the property which was excellent in said dielectric porcelain constituent, high withstand voltage, low dielectric loss, the small dielectric loss AC bias dependency, the small dielectric constant temperature coefficient, the big capacity resistance product, and an elevated temperature and a high capacity resistance product were employed efficiently, and high-reliability can be obtained.

[0054]FurthermoreAccording to this invention, it is said general formula (III). It converts to 100 mol% of constituents expressed at CuO. Cu or Bi 2O<sub>3</sub> not more than 4 mol % By considering as the configuration which the dielectric porcelain constituent which converted and carried out addition content of the Bi not more than 2 mol % was made to be placed between inter-electrode [ of a pair ] at least, and has arranged itThe ceramic condenser of the high performance in which the high intensity which is the property which was excellent in said dielectric porcelain constituent, high withstand voltage, low dielectric loss, the small dielectric loss AC bias dependency, the small dielectric constant temperature

coefficient, the big capacity resistance product, and an elevated temperature and a higher capacity resistance product were employed efficiently, and high-reliability can be obtained. Moreover, a comparatively cheap electrode material like a Pd-Ag system alloy with few Pd contents (for example, Pd/Ag=30/70;wt% ratio) can be used for said dielectric porcelain constituent, without using the expensive ingredient which bears elevated temperatures, such as platinum and palladium, as an electrode material like before, since baking at low temperature (1150 degrees C or less) is possible. this time -- A' (Cu<sub>1</sub>/2 W<sub>1</sub>/2) O<sub>3</sub> or A' (Cu<sub>1</sub> / 3 Me<sub>2</sub>/3) O<sub>3</sub> [-- however If at least one sort as which A' is chosen from calcium, Sr, Ba, and Pb, and Me add the perovskite compound containing the copper expressed with] which shows at least one sort chosen from Nb and Ta Said general formula (III) Since electrical neutrality with the constituent expressed can be maintained, decline in the dielectric constant resulting from an addition component can be suppressed.

[0055]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained to a detail.

Example 1 [0056] The oxide or carbonation object of Pb, La, Zr, and Ti heat-treated the fine particles which it comes to blend by the desired presentation ratio at 500-900 degrees C, and made said fine particles a desired specific surface area. It continued, polyvinyl alcohol was moreover corned and cast as a binder to these fine particles, and the element assembly of a disk with a diameter [ of 17mm ] and a thickness of about 2mm was formed. Subsequently, after carrying out the debinder of said element assembly, it sintered at 1000-1300 degrees C among air. However, when sintering at low temperature, glass was added to the fine particles heat-treated at 500-900 degrees C.

[0057] About the particle size of the obtained sintered compact, the straight line of the die length of arbitration was drawn on the SEM photograph, and it asked by doubling the die length of this straight line 1.5 to the value divided by the number of the grain boundaries which cross that straight line. Moreover, the withstand voltage property of a sintered compact of having said particle size was investigated. After the withstand voltage property processed said sintered compact into 0.4mm thickness and made it the disc-like sample, it vapor-deposited silver to both sides of said sample, and measured it at the pressure-up rate of 200 v/sec. The relation between the particle size of this sintered compact and withstand voltage is shown in drawing 4. By setting particle size of the dielectric porcelain constituent after baking (sintered compact) to 3 micrometers or less shows that withstand voltage can be improved so that clearly from drawing 4.

Example 2 [0058] It was obtained by the hydrothermal crystallization method and the fine particles made into the presentation ratio which shows the component of Pb, La, Zr, and Ti in the following table 1 were used as the start ingredient, it heat-treated at 500-900 degrees C if needed, and said fine particles were made into a desired specific surface area. Subsequently, the polyvinyl alcohol of a binder was moreover corned and cast to these fine particles, and the disk element assembly with a diameter [ of 17mm ] and a thickness of about 2mm was produced. After continuing and carrying out the debinder of said component object, it sintered at the temperature shown in the following table 1 in air. The programming rate was made into the conditions shown in the following table 1 in this baking.

[0059]

[Table 1]

試料 No	一般式(I) の x (モル)	一般式(I) の y (モル)	一般式(I) の A/B	焼成温度 (℃)	昇温速度 (℃/hr)
1	0.13	0.3	1	1075	110
2	同上	同上	同上	同上	150
3	同上	同上	同上	同上	200
4	同上	同上	同上	同上	300
5	同上	同上	同上	同上	600
6 比較例	同上	同上	同上	1250	50
7 比較例	同上	同上	同上	1075	700

[0060] About each obtained sintered compact, mean particle diameter, relative density, a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, a dielectric constant temperature coefficient (T. C.C), insulation resistance, and withstand voltage were measured. In addition, mean particle diameter was measured by the same approach as said example 1. Said relative density was measured by the Archimedes method. However, about the sintered compact with a low consistency, it asked by measuring an outer-diameter part. After said dielectric loss ( $\tan\delta$ ) processed said sintered compact into 1mm thickness, using the test piece which was able to be burned on both sides in the silver electrode, it was measured with the digital LCR meter in the conditions of 1kHz and 1Vrms, and computed said dielectric constant ( $\kappa$ ) from the measured value and geometry. Said dielectric constant temperature coefficient was expressed with the maximum of the change width of face in a -25-85-degree C temperature requirement on the basis of the dielectric constant of 20 degrees C. Said insulation resistance (IR) was computed from the value measured after impressing the electrical potential difference of 250V to said test piece for 2 minutes using an insulation-resistance tester. Said withstand voltage property was measured at the pressure-up rate of 200 V/sec using the test piece which vapor-deposited silver to both sides of the disk which processed said sintered compact into 0.4mm. This measurement result is shown in the following table 2.

[0061]

[Table 2]



試料 No	平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	相對密度 (%)	誘電率 (K)	誘電損失 (%)	誘電率溫度係數 (%)	絕緣抵抗 ( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )	絕緣耐壓 ( $\text{kV/mm}$ )
1	1.9	95.0	2940	1.1	-12	$0.8 \times 10^7$	15.0
2	2.1	97.0	2990	1.0	-14	$1.5 \times 10^7$	15.5
3	2.3	98.9	3020	1.0	-15	$2.1 \times 10^7$	16.5
4	2.3	99.0	3030	1.0	-15	$2.2 \times 10^7$	16.5
5	2.1	98.5	3030	1.0	-15	$2.0 \times 10^7$	16.0
6 比較例	3.5	96.0	3000	1.3	-12	$1.0 \times 10^7$	13.5
7 比較例	1.2	86.1	2520	1.3	-13	$1.4 \times 10^6$	12.0

[0062] It not only can fall burning temperature by leaps and bounds, but by calcinating the dielectric of the perovskite structure which used as the principal component the lead compounded with the hydrothermal crystallization method by programming-rate 110 degree-C/hr-600 degree C/hr shows that particle size can be set to 3 micrometers or less so that clearly from said table 2.

Example 3 [0063] the dielectric porcelain constituent which boiled the hydrothermal crystallization method of sample No.3 in said table 1, and was compounded more -- a glass component -- 0.05 - 1wt% -- it added, the disk sample was produced by the same approach as an example 2, and it calcinated on the same conditions as sample No.3 in this table 1. In addition, as a glass component, as shown in the following table 3, five kinds of samples were used.

[0064]

[Table 3]

組成 試料No	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SrO	MgO	ZnO
1	34	21	10	11	18	—	6	—
2	80	10	—	5	5	—	—	—
3	40	10	—	16	16	9	5	—
4	60	10	—	11	11	—	10	—
5	37	10	40	—	—	—	—	13

[0065] Each obtained sintered compact has the property which is hardly different from sample No.3 of said table 2, even when which glass is used, and moreover, burning temperature was able to be reduced by further 50-100 degrees C. Moreover, the particle size of a dielectric porcelain constituent layer was able to become still smaller by addition of glass, and was able to be set to about 1.5 micrometers. It came out.

Example 4 [0066] First, it was compounded by the hydrothermal crystallization method, the organic solvent and the binder were added and slurred to the fine particles of the presentation shown in sample No.3 in said table 1 heat-treated at 500-900 degrees C, and the green sheet with a thickness of 38 micrometers was produced using the doctor blade mold axle-pin rake. It continued and the electrode paste of Pd was printed by the predetermined pattern 70%Ag / 30% on this green sheet. Subsequently, after carrying out six-sheet laminating sticking by pressure of the green sheet which has said electrode pattern, it cut in the predetermined configuration, the binder was degreased, and it calcinated at 1075 degrees C on condition that the programming rate of 200 degrees C / hr for 2 hours. The silver paste could be burned at 800 degrees C as an external electrode after baking, and MLC was manufactured. The configurations of this MLC were [ about 24 micrometers and the capacity of the thickness per layer after 4.5x3.2mm and baking ] 28nF(s).

[0067] In obtained MLC, the temperature characteristic of capacity was less than ±13% in the range which is -25-85 degrees C, and it was what satisfies the C weighting of EIAJ standards. Moreover, the particle size of a dielectric porcelain constituent layer was 2 micrometers or less. Furthermore, the capacity rate of change at the time of impression of direct-current bias voltage 50V was +9%, and dielectric loss was 1.15%.

It is the oxide of Pb, La, Zr, and Ti as an example 5 start ingredient

[0068] (Pb<sub>0.88</sub>La<sub>0.12</sub>) Al<sub>0.97</sub>(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>) O<sub>3</sub> After having blended so that it might become the presentation to which mole-ratio (m) = Al/0.97 become the value of the following table 4, and mixing with a ball mill, temporary quenching was carried out at 900 degrees C. It continued, and this temporary-quenching object was pulverized, it dried, polyvinyl alcohol was further added as a binder, and seven sorts of disk element assemblies with a diameter [ of 17mm ] and a thickness of about 2mm were produced after granulation. Subsequently, after carrying out the debinder of these element assemblies, it calcinated at 1200-1250 degrees C in air, and seven sorts of dielectric porcelain constituents were obtained.

[0069] About the obtained dielectric porcelain constituent, tandelta in the maximum of a dielectric constant and the Curie point, insulation resistance, and the percent defective in an anti-humidity load test were measured. In addition,

after the maximum of said dielectric constant ( $\kappa$ ) ground both sides of said dielectric porcelain constituent about 1mm in thickness, it was measured with the digital LCR meter in the conditions of 1kHz and 1Vrms at both sides using the test piece which was able to be burned in Ag electrode with a diameter of 12mm, and was computed from the measured value and geometry. Said  $\tan \delta$  is a value in the Curie point for which it asked from said measurement. Said insulation resistance (IR) was computed from the value measured after impressing the electrical potential difference of 100V to said test piece for 1 minute using an insulation-resistance tester. the test piece which said anti-humidity load test ground said dielectric porcelain constituent in thickness of 400 micrometers, and was able to be burned on the both sides in Ag electrode with a diameter of 10mm -- using -- the constant temperature of 85 degrees C and 95%RH -- it carried out by impressing 700Vdc in constant humidity for 500 hours. This measurement result was written together to the following table 4.

[0070]

[Table 4]

試料 No	モル比 (m)	誘電率の 最大値	キュリー点に おける $\tan \delta$ %	絶縁抵抗 $\Omega \cdot F$		耐湿負荷 試験での 不良率%
				25℃	125℃	
1	0.85	7200	1.18	10600	1000	0
2	0.90	7000	1.21	10500	980	0
3	0.92	6850	1.19	10200	950	0
4	0.95	6480	1.15	10300	970	0
5	0.97	6260	1.30	10000	980	5
6	1.00	5750	1.41	10500	950	20
7 比較例	1.03	4810	1.17	9000	800	100
8 比較例	1.05	4530	1.19	8000	750	100

[0071] It turns out that a dielectric constant and dependability of the dielectric porcelain constituent which set the mole ratio (m) of said general formula (II) to  $0.85 \leq m < 1.00$  so that clearly from said table 4 improve by leaps and bounds.

The presentation of sample No.4 in said example 6 table 4 was prepared with the hydrothermal crystallization method, it calcinated by the same approach as an example 5, and the disk-like dielectric porcelain constituent was manufactured. The obtained dielectric porcelain constituent has the property which hardly changes, and, moreover, was able to lower burning temperature 100 degrees C or more than it.

Example 7 [0072] First, it was compounded by hydrothermal \*\*\*\*\*, the organic solvent and the binder were added and slurred to the fine particles of the presentation shown in sample No.1 in said table 4 heat-treated at 500-900 degrees C, and the green sheet with a thickness of 38 micrometers was produced using the doctor blade mold axle-pin rake. It continued and the electrode paste of Pd (wt%) was printed by the predetermined pattern 70%Ag / 30% on this green sheet. Subsequently, after carrying out six-sheet laminating sticking by pressure of the green sheet which has the obtained electrode pattern, it cut in the predetermined configuration, the binder was degreased, and it calcinated at 1075 degrees C on condition that the programming rate of 200 degrees C / hr for 2 hours. The silver paste could be burned at 800 degrees C as an external electrode after baking, and MLC was manufactured. The configurations of this MLC were [ about 24 micrometers and the capacity of the thickness per layer after  $4.5 \times 3.2$ mm and baking ] 32nF(s).

[0073]The temperature characteristic of capacity was less than  $\pm 20\%$  in the range which is  $-25-85$  degrees C, and obtained MLC was what satisfies the C weighting of EIAJ standards. Moreover, the capacity rate of change at the time of impression of direct-current bias voltage 50V was  $+9\%$ , and dielectric loss was  $1.25\%$ .

Examples 8-15 [0074]The oxide or carbonation object of Pb, La, Zr, Ti, and Cu carried out temporary quenching of the fine particles which it comes to blend by the desired presentation ratio at 900 degrees C. After having continued, pulverizing this temporary-quenching object and drying, polyvinyl alcohol was moreover corned and cast as a binder, and the disk element assembly with a diameter [ of 17mm ] and a thickness of about 2mm was formed. Subsequently, after carrying out the debinder of said element assembly, it sinters at  $1050-1250$  degrees C among air, and it is a general formula (III). The sintered compact which becomes a presentation from eight sorts of dielectric porcelain constituents which show Cu in the following table 5 which carried out addition content was produced. In addition, all over Table 5, the sintered compact which consists of a dielectric porcelain constituent which does not carry out addition content of the Cu was written together as an example 1 of reference.

[0075]

[Table 5]

	一般式(III)の組成			添加物	添加量 (CuO換算) (モル%)
	x (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例 8	0.16	0.30	1.00	CuO	0.1
実施例 9	0.37	0.25	0.92	CuO	0.2
実施例 10	0.80	0.15	0.95	Cu	0.3
実施例 11	0.25	0.30	0.97	CuO	0.4
実施例 12	0.25	0.30	0.97	CuO	0.5
実施例 13	0.25	0.30	0.97	CuO	1
実施例 14	0.25	0.30	0.97	CuO	2
実施例 15	0.25	0.30	0.97	CuO Cu <sub>2</sub> O	0.6
参照例 1	0.37	0.25	0.92	-	-

[0076]About each obtained sintered compact, a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, the dielectric constant temperature coefficient (T.C.C) in a  $-25-85$  degrees C temperature requirement and a  $-55-125$ -degree C temperature requirement, the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, a capacity resistance product, and withstand voltage were measured. In addition, a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, and withstand voltage were measured by the same approach as said example 2. - The dielectric constant temperature coefficient of a  $25-85$ -degree C temperature requirement was expressed with the maximum of the change width of face in said temperature requirement on the basis of the dielectric constant of 20 degrees C, and expressed the dielectric constant temperature coefficient of a  $-55-125$ -degree C temperature requirement with the maximum of the change width of face in said temperature requirement on the basis of the dielectric constant of 25 degrees C.

Using 0.1mm sample in thickness, the DC-bias dependency of said dielectric constant impressed the electrical potential difference to 200V on the direct-current bias, measured capacity rate of change, and expressed it with the rate of change at this time. AC bias dependency of said dielectric loss was expressed with the value of the dielectric loss when impressing alternating current 10V using the same sample. It asked for said capacity resistance product (CR value) from 125 degrees C [ 25 degrees C and ] x (capacity in 1kHz) (insulation resistance 2-minute value). The result was shown in the following table 6.

[0077]

[Table 6]

	誘電率 (K) 25℃	誘電率温度係数		誘電損失 DF 25℃ (%)	誘電率		誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量 25℃ (Ω F)	抵抗 125℃ (Ω F)	絶縁耐圧 (kV/mm)
		-25℃~ 85℃ (%)	-55℃~ 125℃ (%)		DCバイアス 依存性 (%)					
実施例 8	2400	-6.9	-17.8	0.71	-14		0.99	7200	3900	18.3
実施例 9	690	-6.4	-12.5	0.09	-8		0.17	4500	2800	17.6
実施例 10	370	-3.5	-7.4	0.05	-5		0.13	3900	2900	18.3
実施例 11	2700	-5.5	-17.3	0.57	-20		0.86	7300	4100	13.8
実施例 12	2500	-6.7	-19.2	0.53	-19		0.87	7500	4900	13.1
実施例 13	2500	-7.5	-19.5	0.55	-17		0.84	7200	3300	13.9
実施例 14	2400	-8.2	-20.2	0.59	-20		0.89	6500	3800	14.7
実施例 15	2700	-9.2	-22.9	0.68	-18		0.94	5400	3400	14.7
参照例 1	530	-12.6	-16.7	0.73	-9		0.80	20	4	12.4

[0078] It turns out that hot insulation resistance and a hot capacity resistance product are excellent [ the sintered compact of the example 1 of reference Cu additive-free in the sintered compact of the examples 8-15 which carried out

addition content of the Cu so that clearly from said table 6 / especially ] .

Examples 16-19 [0079] The oxide or carbonation object of Pb, La, Ba, Sr, calcium, Zr, Ti, and Cu carried out temporary quenching of the fine particles which it comes to blend by the desired presentation ratio at 900 degrees C. After having continued, pulverizing this temporary-quenching object and drying, polyvinyl alcohol was moreover corned and cast as a binder, and the disk element assembly with a diameter [ of 17mm ] and a thickness of about 2mm was formed.

Subsequently, after carrying out the debinder of said element assembly, it sinters at 1050-1250 degrees C among air, and it is a general formula (III-b) (III-c), The sintered compact which becomes a presentation from four sorts of dielectric porcelain constituents which show Cu in the following table 7 which carried out addition content was produced.

[0080]

[Table 7]

	一般式(III-b) 又は(III-c) の組成						添加物	添加量 (CuO換算) (モル%)
	a (モル)	M	b (モル)	c (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例 16	0.40	Ba	0.20	-	0.72	1.00	CuO	0.1
実施例 17	0.35	Ba	0.03	0.02	0.30	1.00	CuO	0.4
実施例 18	0.30	Sr Ca	0.05 0.03	-	0.30	1.00	Cu	1
実施例 19	0.20	Ba	0.15	-	0.40	1.00	CuO Cu <sub>2</sub> O	2

[0081] It measured by the approach same with having mentioned above a dielectric

constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, the dielectric constant temperature coefficient (T. C.C) in a -25-85 degrees C temperature requirement and a -55-125-degree C temperature requirement, the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, a capacity resistance product, and withstand voltage about each obtained sintered compact. The result was shown in the following table 8.

[0082]

[Table 8]

	誘電率 (K) 25°C	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性(%)	誘電損失 ACバイアス 依存性(%)	容量抵抗積		絶縁耐圧 (kV/mm)
		-25°C~ 85°C (K)	-55°C~ 125°C (K)			25°C ( $\Omega$ F)	125°C ( $\Omega$ F)	
実施例 16	3750	0.69	-21.7	-37	0.84	4200	2400	16.3
実施例 17	1190	0.76	-16.4	-18	0.81	2000	900	12.4
実施例 18	1750	0.37	-18.0	-19	0.92	2900	2900	18.3
実施例 19	2250	0.33	-24.2	-25	0.73	5900	5900	15.6

It turns out that especially the sintered compact of the examples 16-19 which carried out addition content of the Cu so that clearly from said table 8 is excellent in hot insulation resistance and a hot capacity resistance product.

Examples 20-24 [0083] It added at a rate which shows a glass component in the dielectric porcelain constituent of a presentation of said example 13 in the following table 9, the disk sample was formed and calcinated by the same approach as an example 13, and five sorts of sintered compacts were produced. In addition, as a glass component, the thing of five kinds of presentations shown in said table 3 was used.

[0084] It measured by the approach same with having mentioned above a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, the dielectric constant temperature coefficient (T. C.C) in a -25-85 degrees C temperature requirement and a -55-125-degree C temperature requirement, the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, and the capacity resistance product about each obtained sintered compact. The result was written together to the following table 9.

[0085]

[Table 9]

	添加ガラス		誘電率 (K) 15℃	誘電損失 DF 15℃ (%)	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性 (%)	誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量抵抗	
	試料 No.	添加量 (ppm)			-25℃~ 85℃ (%)	-55℃~ 125℃ (%)			25℃ ( $\Omega$ F)	125℃ ( $\Omega$ F)
実施例 20	1	500	2450	0.57	-7.4	-19.3	-17	0.81	6600	2800
実施例 21	2	500	2500	0.60	-6.9	-19.2	-18	0.80	6800	2900
実施例 22	3	500	2400	0.59	-6.6	-18.9	-18	0.82	6700	2700
実施例 23	4	1000	2350	0.68	-6.7	-18.1	-16	0.79	6400	3300
実施例 24	5	1000	2400	0.63	-6.6	-17.8	-17	0.78	6900	3100



[0086] Clearly from said table 9 like, the sintered compact of examples 20-24 has the property which is hardly different from said example 13, even when which glass is used, and moreover, burning temperature was able to be reduced by further 50-100 degrees C.

[0087] Moreover, 20 thin samples which set thickness of a sintered compact to 400 micrometers were produced, the electrical potential difference of 700V was impressed by the elevated temperature and high humidity of 85 degrees C and 95%RH, and the anti-humidity load test was performed. Consequently, it was checked that a percent defective has 0 and the outstanding property. Furthermore, the percent defective was 0 when the elevated-temperature load test which impresses the electrical potential difference of 700V at 250 degrees C about 20 samples of the same thickness for 24 hours was performed.

Example 25 [0088] First, the organic solvent and the binder were added and slurred to the fine particles which consist of a presentation of said example 13, and the green sheet with a thickness of 38 micrometers was produced using the doctor blade mold axle-pin rake. It continued and the electrode paste of Pd (wt%) was printed by the predetermined pattern 70%Ag / 30% on this green sheet.

Subsequently, after carrying out six-sheet laminating sticking by pressure of the green sheet which has the obtained electrode pattern, it cut in the predetermined configuration, the binder was degreased, and it calcinated at 1100 degrees C. The silver paste could be burned at 800 degrees C as an external electrode after baking, and MLC was manufactured. The configurations of this MLC were [ about 27 micrometers and the capacity of the thickness per layer after 4.5x3.2mm and baking ] 5.8nF(s).

[0089] The temperature characteristic of capacity was less than \*\*10% in the range which is -25-85 degrees C, and obtained MLC was what satisfies the B weighting of EIAJ standards, and is less than \*\*22% in the range of -55-125 degrees C, and satisfies X7S of EIAJ standards.

Examples 25-33 [0090] The oxide or carbonation object of Pb, La, Zr, Ti, Cu, Ba, Sr, calcium, W, Nb, and Ta carried out temporary quenching of the fine particles which it comes to blend by the desired presentation ratio at 900 degrees C. After having continued, pulverizing this temporary-quenching object and drying, polyvinyl alcohol was moreover corned and cast as a binder, and the disk element assembly with a diameter [ of 17mm ] and a thickness of about 2mm was formed. Subsequently, after carrying out the debinder of said element assembly, it sinters at 1050-1250 degrees C among air, and it is a general formula (III). The sintered compact which consists of eight sorts of dielectric porcelain constituents shown in the following table 10 which added the perovskite compound which contains Cu in a presentation was produced. In addition, all over Table 10, the sintered compact which consists of a dielectric porcelain constituent which does not carry out addition content of the Cu mentioned above was written together as an example 1 of reference.

[0091]

[Table 10]

	一般式(III)の組成			添加物	添加量 (CuO換算) (モル%)
	x (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例26	0.16	0.30	0.95	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例27	0.37	0.25	0.98	Sr (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例28	0.80	0.15	0.99	Sr (Cu <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例29	0.25	0.30	1.00	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	0.1
実施例30	0.25	0.30	1.00	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	0.4
実施例31	0.25	0.30	1.00	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	1
実施例32	0.25	0.30	1.00	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> ) O <sub>3</sub>	4
実施例33	0.25	0.30	1.00	Ba (Cu <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) O <sub>3</sub>	0.5
参照例1	0.37	0.25	0.98	Ca (Cu <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> ) O <sub>3</sub>	0.5
				—	—

[0092] It measured by the approach same with having mentioned above a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, the dielectric constant temperature coefficient (T. C.C) in a -25-85 degrees C temperature requirement and a -55-125-degree C temperature requirement, the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, a capacity resistance product, and withstand voltage about each obtained sintered compact. The result was shown in the following table 11.

[0093]

[Table 11]

	誘電率 (K)	誘電損失 DF	誘電率温度係数		誘電率 ACバイアス 依存性(%)	誘電損失 ACバイアス 依存性(%)	容量抵抗値		絶縁耐圧 (kV/mm)
			-25℃~ 85℃(%)	-55℃~ 125℃(%)			25℃ (ΩF)	125℃ (ΩF)	
実施例26	2500	0.69	-7.0	-18.0	-13	0.99	6500	3800	18.0
実施例27	700	0.08	-6.5	-12.7	-8	0.17	4300	2700	17.4
実施例28	380	0.04	-3.4	-7.5	-5	0.13	3800	2600	18.5
実施例29	2800	0.56	-5.6	-17.9	-19	0.86	7200	3900	14.0
実施例30	2700	0.51	-6.8	-19.5	-19	0.87	7400	4800	12.5
実施例31	2600	0.54	-7.8	-19.8	-18	0.84	6900	2700	12.3
実施例32	2500	0.58	-8.4	-20.5	-20	0.89	6200	3500	13.8
実施例33	2900	0.67	-9.4	-23.5	-18	0.94	5300	3200	14.1
参照例 1	530	0.73	-12.6	-16.7	-9	0.80	20	4	12.4

[0094] It turns out that hot insulation resistance and a hot capacity resistance product are excellent [ the sintered compact of the example 1 of reference Cu additive-free in the sintered compact of the examples 26-33 which added the perovskite compound which contains Cu so that clearly from said table 11 / especially ].

Examples 34-37 [0095] The oxide or carbonation object of Pb, La, Ba, Sr, calcium, Zr, Ti, Cu, W, and Nb carried out temporary quenching of the fine particles which it comes to blend by the desired presentation ratio at 900 degrees C. After having continued, pulverizing this temporary-quenching object and drying, polyvinyl alcohol was moreover corned and cast as a binder, and the disk element assembly with a diameter [ of 17mm ] and a thickness of about 2mm was formed. Subsequently, after carrying out the debinder of said element assembly, it sinters at 1050-1250 degrees C among air, and it is a general formula (III-b)

(III-c), The sintered compact which consists of four sorts of dielectric porcelain constituents shown in the following table 12 which added the perovskite compound which contains Cu in a presentation was produced.

[0096]

[Table 12]

	一般式(III-b) 又は(III-c) の組成						添加物	添加量 (CuO換算) (モル%)
	a (モル)	M	b (モル)	c (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例 34	0.40	Ba	0.20	-	0.72	0.94	Sr (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	1
実施例 35	0.35	Ba	0.03	0.02	0.30	0.96	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	0.8
実施例 36	0.30	Sr Ca	0.05 0.03	-	0.30	0.98	Ba (Cu <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	1
実施例 37	0.20	Ba	0.15	-	0.40	1.00	Ba (Cu <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> Sr (Cu <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	0.7 0.3

[0097] It measured by the approach same with having mentioned above the temperature coefficient (T. C.C) of the dielectric constant in a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, a -25-85 degrees C temperature requirement, and a -55-125-degree C temperature requirement, the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, a capacity resistance product, and withstand voltage about each obtained sintered compact. The result was shown in the following table 13.

[0098]  
[Table 13]

	誘電率 (K) 25℃	誘電率損失		誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性(%)	誘電損失 ACバイアス 依存性(%)	容量抵抗		絶縁耐圧 (kV/mm)
		25℃ DF	25℃ (%)	-25℃~ 85℃ (%)	-55℃~ 125℃ (%)			25℃ (Ω F)	125℃ (Ω F)	
実施例 34	3900	0.68		-11.4	-22.1	-35	0.78	3900	1900	16.4
実施例 35	1280	0.74		-7.4	-16.7	-17	0.74	1900	800	12.5
実施例 36	1800	0.35		-11.2	-18.5	-19	0.88	2800	1300	17.9
実施例 37	2300	0.31		-12.7	-24.6	-23	0.65	5600	2400	15.3

[0099] It turns out that especially the sintered compact of the examples 34-37 which added the perovskite compound which contains Cu so that clearly from said table 13 is excellent in hot insulation resistance and a hot capacity resistance product.

Examples 38-42 [0100] It added at a rate which shows a glass component in the dielectric porcelain constituent of a presentation of said example 31 in the following table 14, the disk sample was formed and calcinated by the same approach as an example 31, and five sorts of sintered compacts were produced. In addition, as a glass component, the thing of five kinds of presentations shown in said table 3 was used.

[0101] It measured by the approach same with having mentioned above a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, the dielectric constant temperature coefficient (T. C.C) in a -25-85 degrees C temperature requirement and a -55-125-degree C temperature requirement, the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, and the capacity resistance product about each obtained sintered compact. The result was written together to this table 14.

[0102]

[Table 14]

	実施例	添加ガラス		誘電率 (K) 25°C	誘電損失 DF 25°C (%)	誘電率温度係数		誘電率 DC-バイアス 依存性 (%)	誘電損失 AC-バイアス 依存性 (%)	容量抵抗	
		試料 No.	添加量 (ppm)			-25°C~ 85°C (%)	-55°C~ 125°C (%)			25°C ( $\Omega$ F)	125°C ( $\Omega$ F)
	実施例 38	1	500	2500	0.65	-7.5	-19.5	-18	0.81	6700	2500
	実施例 39	2	500	2550	0.61	-6.8	-19.0	-18	0.82	6800	2600
	実施例 40	3	500	2500	0.58	-6.9	-18.7	-18	0.80	6500	2400
	実施例 41	4	1000	2400	0.67	-6.5	-18.3	-17	0.78	6300	2900
	実施例 42	5	1000	2450	0.62	-6.8	-17.9	-17	0.78	6700	2800

[0103] Clearly from said table 14 like, the sintered compact of examples 38-42 has the property which is hardly different from said example 31, even when which glass is used, and moreover, burning temperature was able to be reduced by further 50-100 degrees C.

[0104] Moreover, 20 thin samples which set thickness of a sintered compact to 400

	一般式(II)の組成			添 加 物	添 加 量 (モル%)
	x (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例44	0.20	0.03	0.95	MnO	0.1
実施例45	0.53	0.70	0.95	MnO	0.5
実施例46	0.25	0.65	0.96	MnO	0.5
実施例47	0.80	0.65	0.97	MnO	0.5
実施例48	0.85	0.55	0.98	MnO	0.5
実施例49	0.32	0.32	0.99	MnO	1.0
実施例50	0.65	0.32	0.99	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
実施例51	0.20	0.30	1.00	MnO	0.1
実施例52	0.20	0.30	1.00	MnO	0.5
実施例53	0.20	0.30	1.00	MnO	1.0
実施例54	0.20	0.30	1.00	MnO	2.0
参照例 2	0.20	0.30	1.00	—	—
参照例 3	0.20	0.30	1.00	MnO	3.0

[0109] A dielectric constant temperature coefficient [ in / sintered compact / which was obtained / each / a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, a -25-85 degrees C temperature requirement, and a -55-125-degree C temperature requirement ] (T. C.C), the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, a capacity resistance product (it measured by the approach same with having mentioned above 25 (degree C) and withstand voltage.) The result was shown in the following table 16.

[0110]

[Table 16]

	誘電率 (K) 25℃	誘電率温度係数		誘電損失 D F 25℃ (%)	誘電率 DCバイアス 依存性 (%)	誘電損失 ACバイアス 依存性 (%)	容量抵抗値 25℃ (Ω F)	絶縁耐圧 (kV/mm)
		-25℃～ 85℃ (%)	-55℃～ 125℃ (%)					
実施例 4 4	1100	-3.0	-4.8	0.30	-1	0.60	1350	15.1
実施例 4 5	2490	-6.2	-19.5	0.60	+8	1.10	1500	16.3
実施例 4 6	3700	+18.0	+35.5	0.50	+6	1.05	1700	15.0
実施例 4 7	2300	-4.5	-9.3	0.58	+4	0.98	1800	18.1
実施例 4 8	1600	-2.7	-6.2	0.52	+2	0.85	2900	18.5
実施例 4 9	3500	-7.2	-22.5	1.15	+15	1.73	2100	11.9
実施例 5 0	1800	-14.2	-24.2	0.68	+17	0.95	1800	13.1
実施例 5 1	3900	-12.5	-24.2	1.50	+9	1.81	2500	14.6
実施例 5 2	3700	-9.4	-14.7	0.80	+8	1.92	2050	15.3
実施例 5 3	3500	-8.5	-13.6	0.57	+8	1.52	1700	16.0
実施例 5 4	3300	-8.3	-12.4	1.80	+8	2.08	820	14.3
参照例 2	3950	-12.6	-25.7	1.90	+9	2.80	24	14.3
参照例 3	1700	-7.5	-13.7	2.90	+3	5.10	10	11.0

[0111] They are MnO or Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so that clearly from said table 16. It turns out that the sintered compact of the examples 44-54 which carried out addition content is [ especially / the sintered compact of the MnO additive-free examples 2 and 3 of reference ] excellent in AC bias dependency of dielectric loss and dielectric loss.

[0112] Moreover, the dielectric loss over the frequency change in the dielectric porcelain constituent of an example 48 is shown in drawing 5. Drawing 5 shows that the dielectric loss at the time of RF impression of 100kHz or more is reduced effectively in the dielectric porcelain constituent with which MnO was added.

Examples 55-57 [0113] The oxide or carbonation object of Pb, La, Pr, Zr, Ti, Mn, and Co carried out temporary quenching of the fine particles which it comes to blend by the desired presentation ratio at 900 degrees C. After having continued, pulverizing this temporary-quenching object and drying, polyvinyl alcohol was moreover corned and cast as a binder, and the disk element assembly with a



diameter [ of 17mm ] and a thickness of about 2mm was formed. Subsequently, after carrying out the debinder of said element assembly, it sinters at 1200-1250 degrees C among air, and they are MnO and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the presentation of a general formula (II-a). The sintered compact which consists of three sorts of dielectric porcelain constituents shown in the following table 17 which carried out addition content was produced.

[0114]

[Table 17]

	一般式(II-a)の組成				添 加 物	添 加 量 (モル%)
	a (モル)	b (モル)	y (モル)	モル比 (m)		
実施例 55	0. 15	0. 10	0. 30	0. 98	MnO	0. 1
実施例 56	0. 16	0. 09	0. 30	0. 99	MnO Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 5 0. 5
実施例 57	0. 25	0. 10	0. 30	1. 00	MnO Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 5 0. 5

[0115] A dielectric constant temperature coefficient [ in / sintered compact / which was obtained / each / a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, a -25-85 degrees C temperature requirement, and a -55-125-degree C temperature requirement ] (T. C.C), the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, a capacity resistance product (it measured by the approach same with having mentioned above 25 (degree C) and withstand voltage.) The result was shown in the following table 18.

[0116]

[Table 18]

	誘電率 (K) 25°C	誘電率温度係数		誘電率 DCバイアス 依存性(%)	誘電損失 ACバイアス 依存性(%)	容量抵抗積 25°C ( $\Omega F$ )	絶縁耐圧 (kV/mm)
		-25°C~ 85°C (%)	-55°C~ 125°C (%)				
実施例 55	3400	-7.2	-18.9	+3	1.38	2300	13.4
実施例 56	3100	-7.6	-23.3	+12	1.10	2100	13.9
実施例 57	2800	-12.3	-20.7	+18	1.32	1900	14.3

[0117] They are MnO and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so that clearly from said table 18. It turns out that especially the sintered compact of the examples 55-57 which carried out addition content is excellent in AC bias dependency of dielectric loss and dielectric loss.

Examples 58-62 [0118] It added at a rate which shows a glass component in the dielectric porcelain constituent of a presentation of said example 48 in the following table 19, the disk sample was formed and calcinated by the same approach as an example 48, and five sorts of sintered compacts were produced. In addition, the thing of five kinds of presentations shown in said table 3 as a glass component was used.

[0119] It measured by the approach same with having mentioned above a dielectric constant ( $\kappa$ ), dielectric loss, the dielectric constant temperature coefficient (T. C.C) in a -25-85 degrees C temperature requirement and a -55-125-degree C temperature requirement, the DC-bias dependency of a dielectric constant, AC bias dependency of dielectric loss, and the capacity resistance product about each obtained sintered compact. The result was written together to

this table 19.

[0120]

[Table 19]

	添加ガラス		誘電率 (K) 25℃	誘電損失 DF 25℃(%)	誘電率温度係数			誘電率 DCバイアス 依存性(%)	誘電損失 ACバイアス 依存性(%)	容量抵抗積 25℃ (ΩF)
	試料 No.	添加量 (ppm)			-25℃～ 85℃(%)	-55℃～ 125℃(%)				
実施例 58	1	500	1550	0.57	-2.8	-6.2	+3	0.81	2600	
実施例 59	2	500	1500	0.61	-2.7	-6.4	+4	0.80	2800	
実施例 60	3	500	1500	0.57	-2.6	-6.9	+2	0.82	2700	
実施例 61	4	1000	1550	0.64	-2.7	-6.2	+3	0.79	2400	
実施例 62	5	1000	1500	0.63	-2.6	-6.3	+2	0.78	2900	

[0121] Clearly from said table 19 like, the sintered compact of examples 58-62 has the property which is hardly different from said example 48, even when which glass is used, and moreover, burning temperature was able to be reduced by further 50-100 degrees C.

[0122] Moreover, 20 thin samples which set thickness of a sintered compact to 400 micrometers were produced, the electrical potential difference of 700V was impressed by the elevated temperature and high humidity of 85 degrees C and 95%RH, and the anti-humidity load test was performed. Consequently, it was checked that a percent defective has 0 and the outstanding property. Furthermore, the percent defective was 0 when the elevated-temperature load test which impresses the electrical potential difference of 700V at 250 degrees C about 20

samples of the same thickness for 24 hours was performed.

Example 63 [0123] First, after adding the glass component of sample No.5 in said table 3 0.3% of the weight to the fine particles which consist of a presentation of said example 54, the organic solvent and the binder were added and slurred and the green sheet with a thickness of 38 micrometers was produced using the doctor blade mold axle-pin rake. It continued and the electrode paste of Pd was printed by the predetermined pattern 70%Ag / 30% on this green sheet. Subsequently, after carrying out six-sheet laminating sticking by pressure of the green sheet which has the obtained electrode pattern, it cut in the predetermined configuration, the binder was degreased, and it calcinated at 1100 degrees C. The silver paste could be burned at 800 degrees C as an external electrode after baking, and MLC was manufactured. The configurations of this MLC were [ about 25 micrometers and the capacity of the thickness per layer after 4.5x3.2mm and baking ] 6.3nF(s).

[0124] The temperature characteristic of capacity was less than \*\*10% in the range which is -25-85 degrees C, and obtained MLC was what satisfies the B weighting of EIAJ standards, and is less than \*\*15% in the range of -55-125 degrees C, and satisfies X7R of EIAJ standards. Moreover, the withstand voltage of 1000V and any electrical characteristics was [ the capacity rate of change when impressing the DC-bias electrical potential difference of 50V ] good +9%.

[0125] Furthermore, AC bias dependency of the dielectric loss in said MLC is shown in drawing 6. In addition, to this drawing 6, AC bias dependency of the dielectric loss of MLC of X7R specification of marketing which used the barium titanate system ingredient as a dielectric porcelain constituent as an example of a comparison was written together. Even if it impresses 5 Vrms/mil per 25.4 micrometers of 1mil, i.e., dielectric layer thickness, dielectric loss will exceed 2.5% which is the spec. of EIA and EIAJ in impression of 3 Vrms/mil by MLC of the example of a comparison to being about 1.5% at MLC of this example 63, so that clearly from drawing 6. Thus, it turns out that MLC of this invention is far excellent in AC bias dependency of dielectric loss compared with conventional MLC which used the barium titanate system ingredient as a dielectric porcelain constituent.

[0126] In addition, although manufacture of MLC was produced by the glee sheet method in said example, a dielectric layer with a thickness of several micrometers or less may be formed using the sol-gel technique, and MLC may be produced. Moreover, the application to the high dielectric constant film of semiconductor memory is also possible for the dielectric porcelain constituent of each of said example.

[0127]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, a dielectric constant is high, and the ceramic condenser with which the dielectric constant temperature coefficient excelled [ burning temperature ] in the withstand voltage property low small can be offered.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The composition diagram showing the presentation range of a dielectric porcelain constituent.

[Drawing 2] (Pb0.75La0.25) 0.9375O3 (Zr0.70Ti0.30) Property Fig. showing the CuO addition content dependency of a hot (125 degrees C) capacity resistance product about a presentation.

[Drawing 3] (Pb0.75La0.25) 0.9375O3 (Zr0.70Ti0.30) Ba(Cu1/2 W1/2) O3 of a capacity resistance product [ in / presentation / an elevated temperature (125 degrees C) ] Property Fig. showing an addition dependency.

[Drawing 4] The property Fig. showing the relation of the mean particle diameter

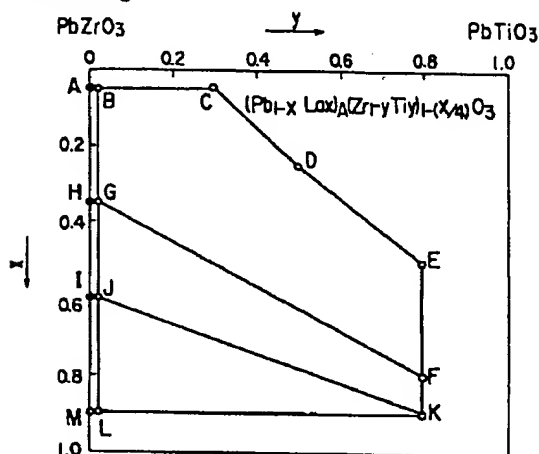
of a dielectric porcelain constituent (sintered compact) and withstand voltage in an example 1.

[Drawing 5] The property Fig. showing the dielectric loss over the frequency change in the dielectric porcelain constituent of an example 48.

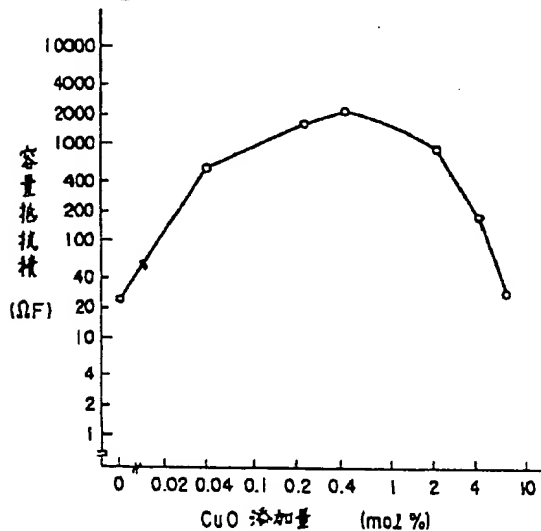
[Drawing 6] The property Fig. showing AC bias dependency of the dielectric loss in MLC of an example 63, and MLC of commercial X7R specification.

# DRAWINGS

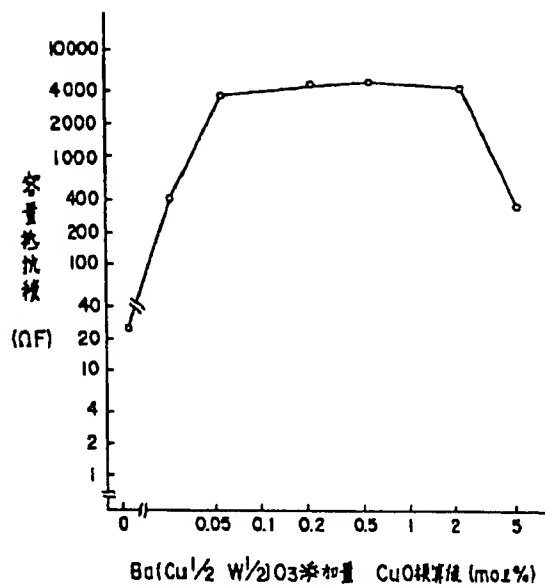
[Drawing 1]



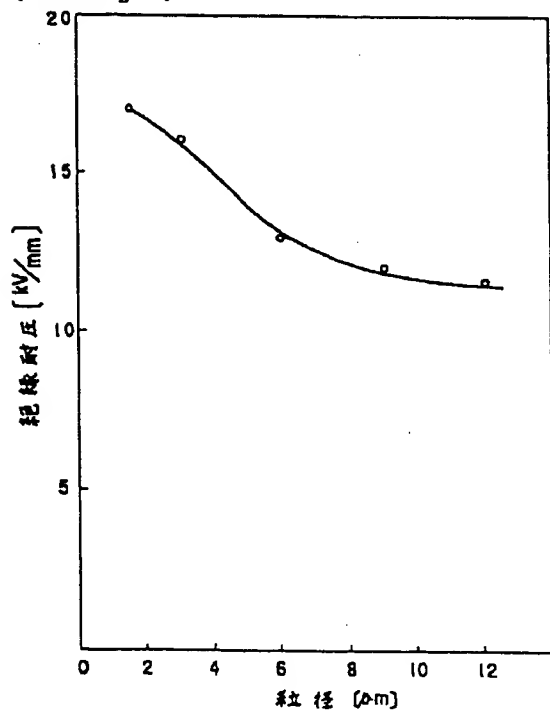
[Drawing 2]



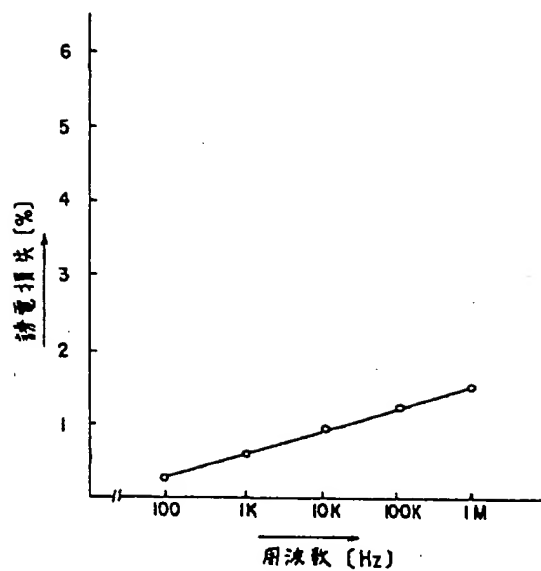
[Drawing 3]



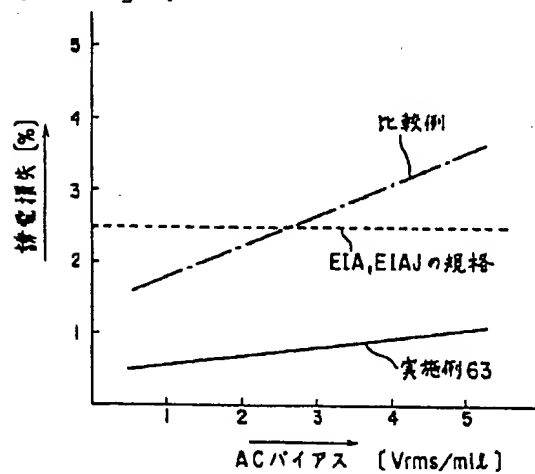
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



DOCKET NO: P1999, 0008

SERIAL NO: 09/736, 266

APPLICANT: Feltz et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**